



18m

**PATENT APPLICATION**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of

Docket No: Q77024

Shoichiro YASUNAMI, et al.

Appln. No.: 10/642,291

Group Art Unit: 1752

Confirmation No.: 2020

Examiner: John S.Y. Chu

Filed: August 18, 2003

For: **NEGATIVE RESIST COMPOSITION**

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

SUGHRUE MION, PLLC  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

Fang Liu  
Registration No. 51,283

WASHINGTON OFFICE

**23373**

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: **JAPAN 2002-238157**

Date: January 12, 2005

BEST AVAILABLE COPY

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年    8 月 1 9 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 2 3 8 1 5 7  
Application Number:  
ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 2 - 2 3 8 1 5 7 ]

願            人            富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 会 社  
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 3 年    9 月 1 9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 7 1 6 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-41859

【提出日】 平成14年 8月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/038

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 安波 昭一郎

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 白川 浩司

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ネガ型レジスト組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) アルカリ可溶性樹脂、

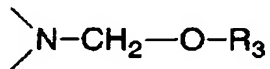
(B-1) 分子内に少なくともひとつのベンゼン環を含むフェノール誘導体であり、いずれかのベンゼン環に結合した 2 個以上の架橋基を有し、該架橋基がヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基及びアシルオキシメチル基からなる群から選択される基である、酸の作用によりアルカリ可溶性樹脂(A)と架橋する架橋剤

(B-2) 下記一般式(1)又は下記一般式(2)で表される基から選ばれる基を少なくとも 2 個以上有する、酸の作用によりアルカリ可溶性樹脂(A)と架橋する架橋剤、及び、

(C) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするネガ型レジスト組成物。

【化 1】

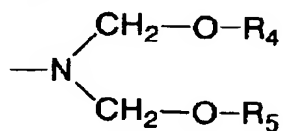
一般式(1)



(式中、R<sub>3</sub>は、水素原子、アルキル基又はアルキルカルボニル基を表す。)

【化 2】

一般式(2)

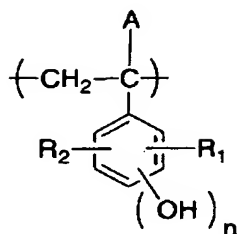


(式中、R<sub>4</sub>は及びR<sub>5</sub>は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はアルキルカルボニル基を表す。)

【請求項 2】 (A)成分のアルカリ可溶性樹脂が、下記一般式(3)で表される繰返し単位を有することを特徴とする、請求項 1 に記載のネガ型レジスト組成物。

## 【化3】

一般式(3)



(式中、Aは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、又はシアノ基を表し、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基又はアルキルカルボニルオキシ基を表す。nは1～3の整数を表す。)

【請求項3】 更に、(D)含窒素塩基性化合物を含有することを特徴とする、請求項1又は2に記載のネガ型レジスト組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、超LSIや高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロセスやその他のファブリケーションプロセスに好適に用いられるネガ型レジスト組成物に関するものである。さらに詳しくは、特に、電子線、X線を使用して高精細化したパターン形成しうるネガ型レジストに関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、ICやLSIなどの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、フォトリソグラフィを用いたリソグラフィによる微細加工が行われている。近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロン領域やクォーターミクロン領域の超微細パターン形成が要求されるようになってきている。それに伴い、露光波長もg線からi線に、さらにKrFエキシマレーザー光に、というように短波長化の傾向が見られる。さらには、現在では、エキシマレーザー光以外にも、電子線やX線を用いたリソグラフィも開発が進んでいる。

## 【0003】

特に電子線リソグラフィーは、次世代もしくは次々世代のパターン形成技術として位置付けられ、高感度、高解像性のネガ型レジストが望まれている。ウェハー処理時間の短縮化のためにレジスト高感度化は非常に重要な課題であるが、電子線用ネガ型レジストにおいては、高感度化を追求しようとする、解像性の低下やパターン形状の劣化に加えてラインエッジラフネスの悪化が起こり、デバイスの歩留りを大きく低下させてしまう問題が発生するため、これらの特性を同時に満足するレジストの開発が強く望まれている。ここで、ラインエッジラフネスとは、レジストのパターンと基板界面のエッジがレジストの特性に起因して、ライン方向と垂直な方向に不規則に変動するために、パターンを真上から見たときにエッジが凹凸に見えることを言う。この凹凸がレジストをマスクとするエッチング工程により転写され、電気特性を劣化させるため、歩留りを低下させる。高感度と、高解像性、良好なパターン形状、良好なラインエッジラフネスはトレードオフの関係にあり、これを如何にして同時に満足させるかが非常に重要である。

## 【0004】

かかる電子線やX線リソグラフィープロセスに適したレジストとしては高感度化の観点から主に酸触媒反応を利用した化学増幅型レジストが用いられており、ネガ型レジストに対しては主成分として、アルカリ可溶性樹脂、架橋剤、酸発生剤及び添加剤からなる化学増幅型組成物が有効に使用されている。

化学増幅型のネガレジストの性能向上に対し、架橋剤に着目した検討がこれまで種々なされてきた。例えば、特開平2-15270号にはグリコールウリル系の架橋剤、日本特許第2985968号にはヘキサメトキシメラミン系の架橋剤、日本特許第2861309号には尿素骨格を有する架橋剤、特開2001-51417号には多核フェノール骨格を有するフェノール系架橋剤がそれぞれ開示されている。

しかしながら、従来知られているこれらの架橋剤のいずれにおいても、超微細領域での高感度、高解像性、良好なパターン形状、良好なラインエッジラフネスは同時に満足できるものではなかった。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、半導体素子の微細加工における性能向上技術の課題を解決することであり、特に電子線又はX線を用いた半導体素子の微細加工において高感度、高解像性、良好なパターン形状、良好なラインエッジラフネスの特性を同時に満足するネガ型レジスト組成物を提供することにある。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討した結果、アルカリ可溶性樹脂、特定構造のフェノール性架橋剤及びN-メチロール基を有する架橋剤、酸発生剤を含有する化学増幅系ネガ型レジスト組成物によって達成される。

## 【0007】

即ち、本発明は下記構成によって達成される。

(1) (A) アルカリ可溶性樹脂、

(B-1) 分子内に少なくともひとつのベンゼン環を含むフェノール誘導体であり、いずれかのベンゼン環に結合した2個以上の架橋基を有し、該架橋基がヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基及びアシルオキシメチル基からなる群から選択される基である、酸の作用によりアルカリ可溶性樹脂(A)と架橋する架橋剤

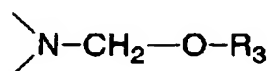
(B-2) 下記一般式(1)又は下記一般式(2)で表される基から選ばれる基を少なくとも2個以上有する、酸の作用によりアルカリ可溶性樹脂(A)と架橋する架橋剤、及び、

(C) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするネガ型レジスト組成物。

## 【0008】

## 【化4】

## 一般式(1)





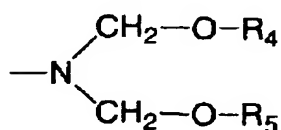
【0009】

(式中、 $R_3$ は、水素原子、アルキル基又はアルキルカルボニル基を表す。)

【0010】

【化5】

一般式(2)



【0011】

(式中、 $R_4$ は及び $R_5$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はアルキルカルボニル基を表す。)

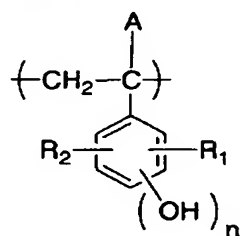
【0012】

(2) (A)成分のアルカリ可溶性樹脂が、下記一般式(3)で表される繰返し単位を有することを特徴とする、上記(1)に記載のネガ型レジスト組成物。

【0013】

【化6】

一般式(3)



【0014】

(式中、Aは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、又はシアノ基を表し、 $R_1$ 及び $R_2$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基又はアルキルカルボニルオキシ基を表す。 $n$ は1～3の整数を表す。)

【0015】

(3) 更に、(D)含窒素塩基性化合物を含有することを特徴とする、前記(1)

) 又は (2) に記載のネガ型レジスト組成物。

【0 0 1 6】

好ましい態様として更に以下の構成を挙げることができる。

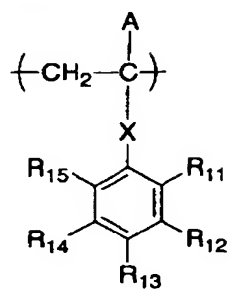
【0 0 1 7】

(4) 前記 (A) 成分の樹脂が、下記一般式 (4)、(5) 又は (6) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とする、前記 (1) ~ (3) のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

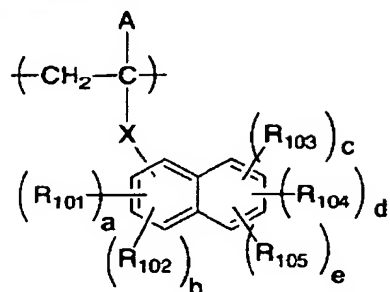
【0 0 1 8】

## 【化7】

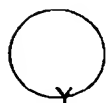
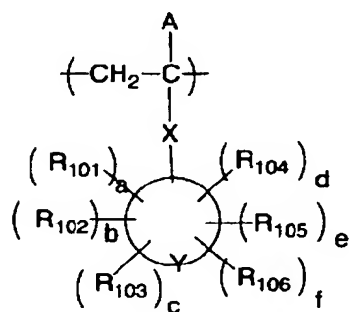
一般式(4)



一般式(5)



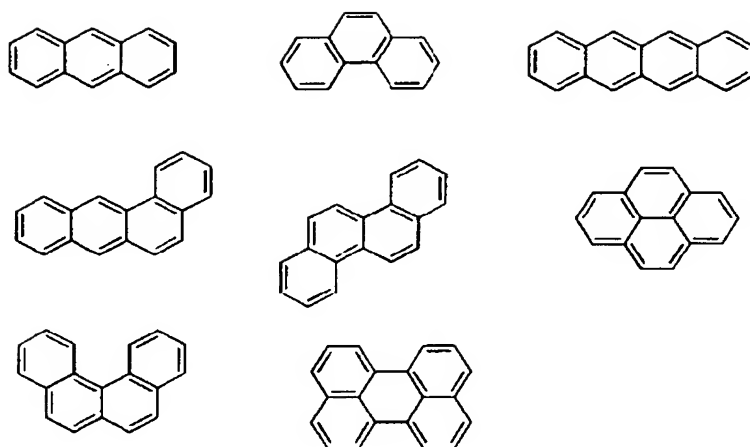
一般式(6)



は、下記構造から選ばれるいずれかの基を表す。

【0019】

## 【化 8】



## 【0020】

(式中、Aは一般式(3)のAと同義であり、Xは単結合、 $-\text{COO}-$ 基、 $-\text{O}-$ 基又は $-\text{CON}(\text{R}_{16})-$ 基を表し、 $\text{R}_{16}$ は水素原子又はアルキル基を表す。 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{15}$ はそれぞれ独立に一般式(3)の $\text{R}_1$ と同義である。 $\text{R}_{101} \sim \text{R}_{106}$ はそれぞれ独立に、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基又はカルボキシ基を表す。 $a \sim f$ はそれぞれ独立に0～3の整数を表す。)

## 【0021】

(5) 更に、界面活性剤を含むことを特徴とする、前記(1)～(4)のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

## 【0022】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明のネガ型レジスト組成物について詳細に説明する。

## 〔1〕 (A) アルカリ可溶性樹脂

本発明で使用されるアルカリ可溶性樹脂は、特に限定されるものではなく、これまでネガ型化学増幅型レジストで使用されてきたフェノールノボラック樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、ビニルフェノール由来の構造単位を有する共重合体、及びポリビニルフェノール樹脂を一部保護又は修飾することで得られる樹脂等

、フェノール骨格を有するポリマーを広く使用することができる。

#### 【0023】

本発明において使用するアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) で測定 (23℃) して20 Å/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは200 Å/秒以上のものである。

#### 【0024】

アルカリ可溶性樹脂の分子量は、好ましくは重量平均で1000~20000であり、さらに好ましくは2000~50000である。

アルカリ可溶性樹脂の分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、好ましくは1.0~2.5、より好ましくは1.0~2.0であり、特に好ましくは1.0~1.5である。

ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

アルカリ可溶性樹脂の添加量は組成物の全固形分に対し、通常30~95質量%、好ましくは40~90質量%、更に好ましくは50~80質量%の範囲で使用される。

#### 【0025】

本発明において、好ましいアルカリ可溶性樹脂として、上記一般式 (3) で表される繰り返し単位を含有する樹脂を挙げることができる。

#### 【0026】

一般式 (3) において、Aとしてのアルキル基は、炭素数1~3のアルキル基が好ましい。Aのハロゲン原子としては、Cl、Br、F等を挙げることができる。

Aは、好ましくは水素原子、炭素数1~3のアルキル基 (メチル基、エチル基等) であり、特に好ましくは水素原子、メチル基である。

#### 【0027】

$R_1$ 及び $R_2$ としてのハロゲン原子は、Cl、Br、F、I等を挙げることができる。

$R_1$ 及び $R_2$ としてのアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基又はアルキルカルボニルオキシ基は、置換基を有していてもよい。また、 $R_1$ 及び $R_2$ は、互いに共同して環を形成していてもよい。

#### 【0028】

$R_1$ 及び $R_2$ は、好ましくは、各々独立に、置換基を有していてもよい炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数1～8のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数5～10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～15のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数7～16のアラルキル基、置換基を有していてもよい炭素数1～8のアルコキシ基、又は置換基を有していてもよい炭素数1～8のアルキルカルボニルオキシ基である。

#### 【0029】

置換基としては、例えば、アルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基等）、アリール基（フェニル基、ナフチル基等）、アラルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等）、アシル基（アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等）、オキソ基を挙げることができる。

#### 【0030】

$R_1$ 及び $R_2$ として、より好ましくは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数1～4のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数1～4のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数1～4のアルキルカルボニルオキシ基であり、特に好ましくは、水素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、炭素数1～3のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基）、炭素数1～3のアルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基）である。

$n$ は1～3の整数を表し、好ましくは1又は2である。また一般式(3)において、OH基は環のいずれの位置に結合していてもよいが、環の3位又は4位に

結合していることが好ましい。

#### 【0031】

また、(A) 成分の樹脂として、一般式 (4) ~ (6) で表される繰り返し単位の少なくとも一種を有することがレジスト膜のアルカリ溶解速度や膜質向上等の観点から好ましい。尚、一般式 (3) で表される繰り返し単位とともに一般式 (4) ~ (6) で表される繰り返し単位の少なくとも一種を含有する樹脂も好ましい。

#### 【0032】

一般式 (4) ~ (6) において、A は前記一般式 (3) の A と同義である。X は単結合、 $-\text{COO}-$  基、 $-\text{O}-$  基、 $-\text{CON}(\text{R}_{16})-$  基を表し、 $\text{R}_{16}$  は水素原子又はアルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等) を表す。X として好ましくは、単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{R}_{16})-$  であり、特に好ましくは単結合、 $-\text{COO}-$  基である。

#### 【0033】

$\text{R}_{11} \sim \text{R}_{15}$  はそれぞれ独立に一般式 (3) の  $\text{R}_1$  と同義である。

$\text{R}_{101} \sim \text{R}_{106}$  はそれぞれ独立に、好ましくは、ヒドロキシ基、ハロゲン原子 (Cl、Br、F、I)、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 8 の直鎖又は分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 8 の直鎖又は分岐状のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 8 の直鎖又は分岐状のアルキルカルボニルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 8 の直鎖又は分岐状のアルキルスルホニルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 8 のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数 7 ~ 15 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 7 ~ 16 のアラルキル基、カルボキシ基を表す。

これらの置換基としては、前記一般式 (3) の  $\text{R}_1$  の置換基の例として挙げたものと同じものが挙げられる。

#### 【0034】

$\text{R}_{101} \sim \text{R}_{106}$  としてより好ましくは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 4 の

アルキルカルボニルオキシ基であり、特に好ましくは、水素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、炭素数1～3のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基）、炭素数1～3のアルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基）、炭素数1～3のアルキルカルボニルオキシ基（アセチル基、プロピオニル基等）である。

a～fはそれぞれ独立に0～3の整数を表す。

#### 【0035】

(A) 成分の樹脂としての、一般式(3)で表される繰返し単位を含有する樹脂、一般式(4)～(6)で表される繰返し単位を含有する樹脂、一般式(3)で表される繰返し単位とともに一般式(4)～(6)で表される繰返し単位の少なくとも一種を含有する樹脂は、成膜性やアルカリ溶解性を制御できるような他の重合性モノマーを重合させてもよい。

#### 【0036】

これらの重合性モノマーの例としては、スチレン、アルキル置換スチレン、アルコキシ置換スチレン、O-アルキル化スチレン、O-アシル化スチレン、水素化ヒドロキシスチレン、無水マレイン酸、アクリル酸誘導体（アクリル酸、アクリル酸エステル等）、メタクリル酸誘導体（メタクリル酸、メタクリル酸エステル等）、N-置換マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0037】

(A) 成分の樹脂における一般式(3)で表される繰返し単位の含有量の範囲は、一般的に50～100モル%、好ましくは70～100モル%である。

(A) 成分の樹脂における一般式(4)～(6)で表される繰返し単位の含有量の範囲は、一般的に3～50モル%、好ましくは5～30モル%である。

(A) 成分の樹脂において、一般式(3)で表される繰返し単位と、一般式(4)～(6)で表される繰返し単位の比率は、モル比で100/0～50/50が好ましく、より好ましくは100/0～60/40であり、特に好ましくは100/0～70/30である。

#### 【0038】



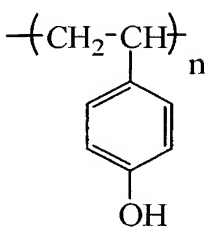
(A) 成分の樹脂は、公知のラジカル重合法やアニオン重合法により合成することができる。例えば、ラジカル重合法では、ビニルモノマーを適当な有機溶媒に溶解し、過酸化物（過酸化ベンゾイル等）やニトリル化合物（アゾビスイソブチロニトリル等）、又はレドックス化合物（クメンヒドロペルオキシドー第一鉄塩等）を開始剤として、室温または加温条件下で反応させて重合体を得ることができる。また、アニオン重合法では、ビニルモノマーを適当な有機溶媒に溶解し、金属化合物（ブチルリチウム等）を開始剤として、通常、冷却条件化で反応させて重合体を得ることができる。

#### 【 0 0 3 9 】

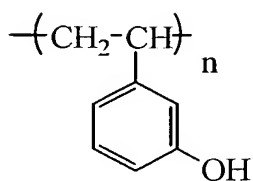
以下に本発明で好ましく使用される一般式（3）で表される繰り返し単位を含有するアルカリ可溶性樹脂の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【 0 0 4 0 】

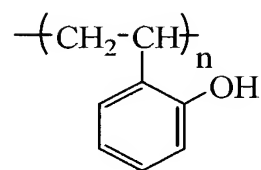
## 【化9】



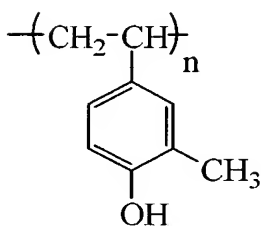
(1)



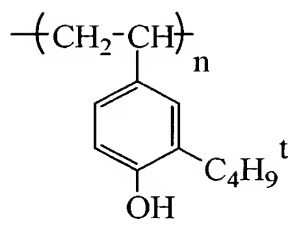
(2)



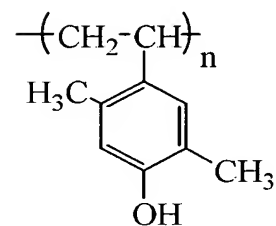
(3)



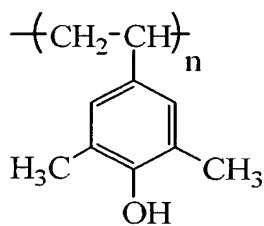
(4)



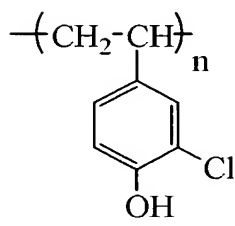
(5)



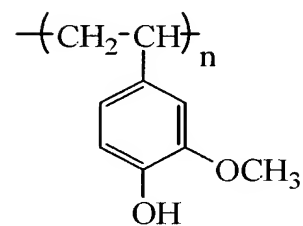
(6)



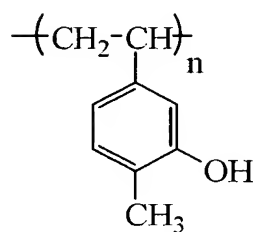
(7)



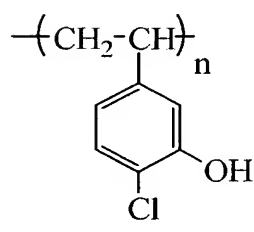
(8)



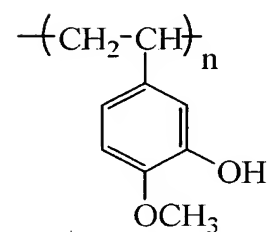
(9)



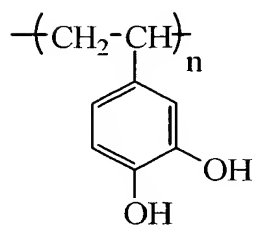
(10)



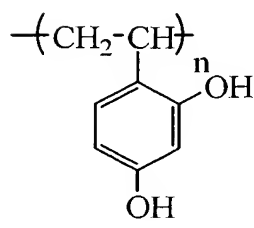
(11)



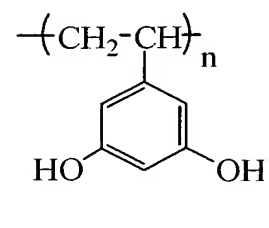
(12)



(13)



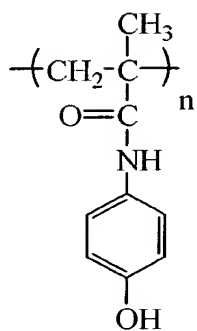
(14)



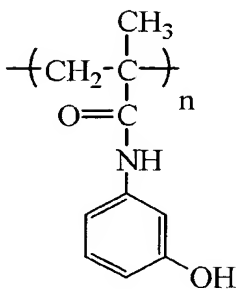
(15)

【0041】

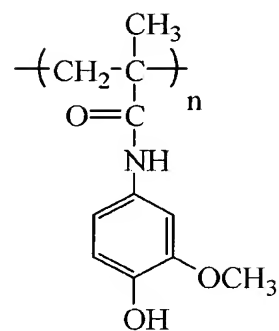
## 【化 10】



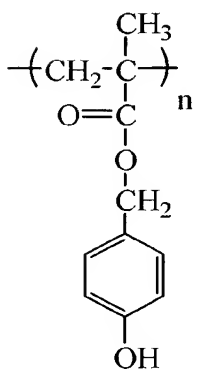
(16)



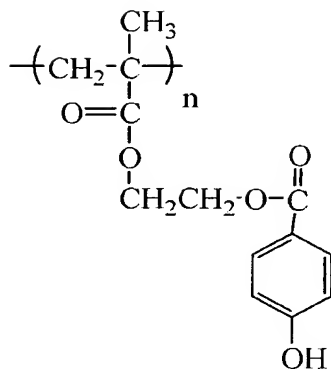
(17)



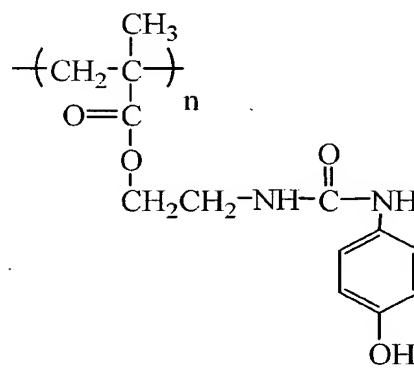
(18)



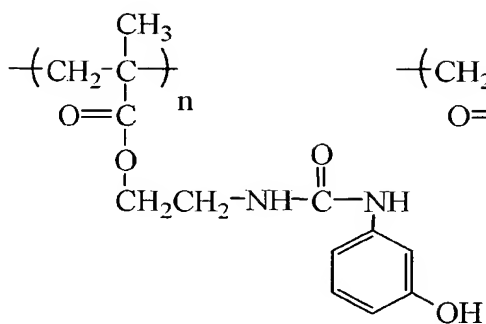
(19)



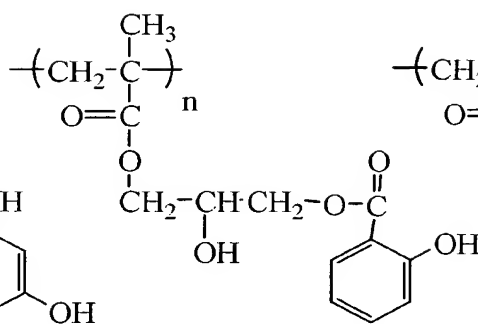
(20)



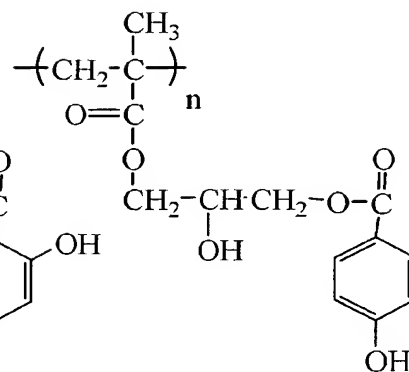
(21)



(22)



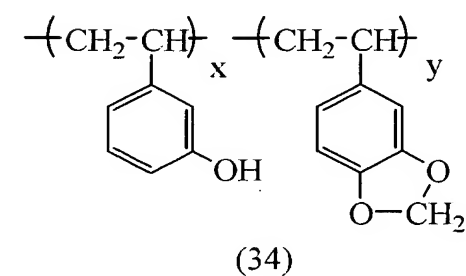
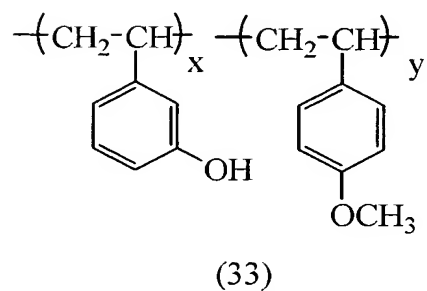
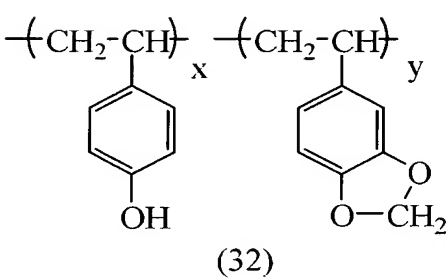
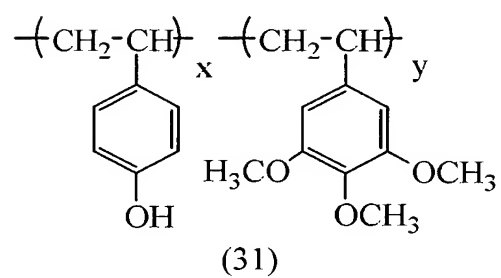
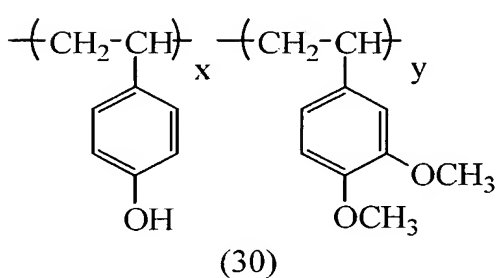
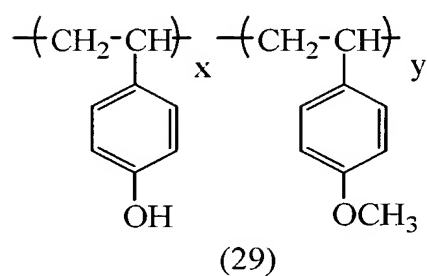
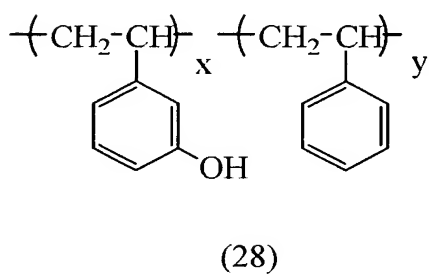
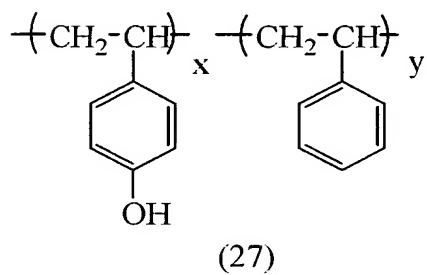
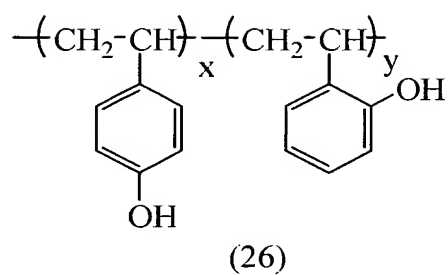
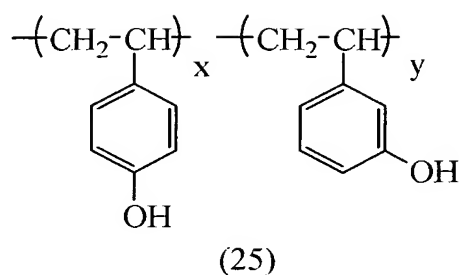
(23)



(24)

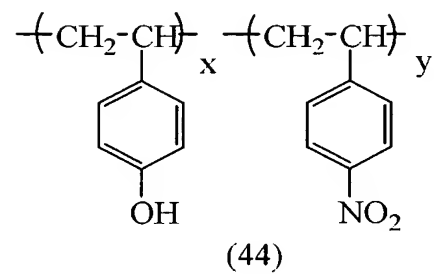
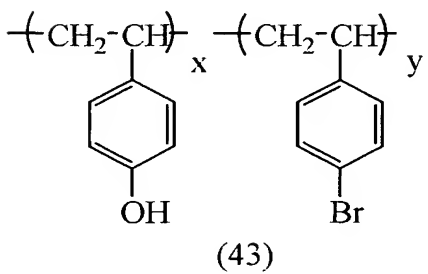
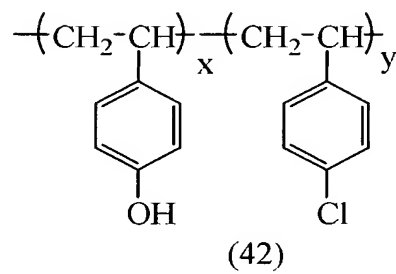
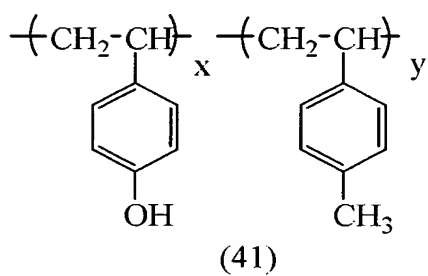
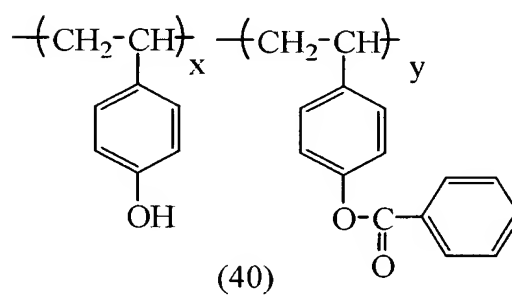
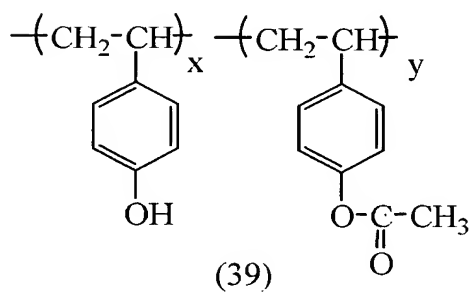
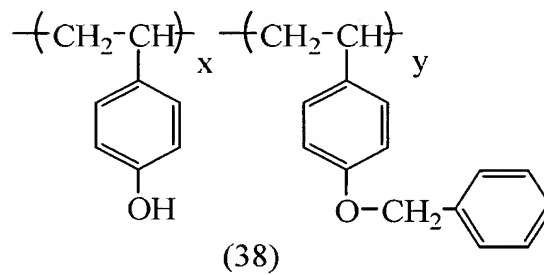
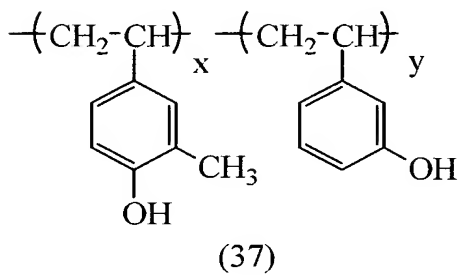
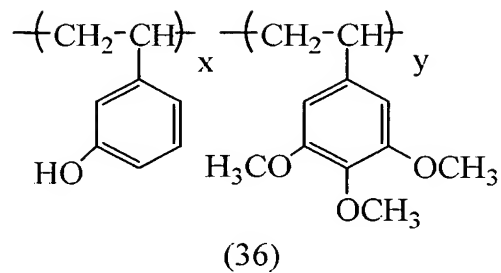
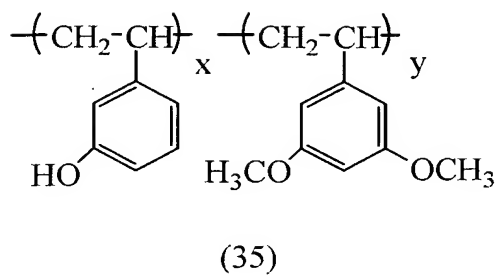
## 【0042】

【化 1 1】



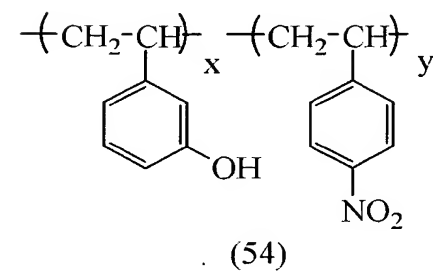
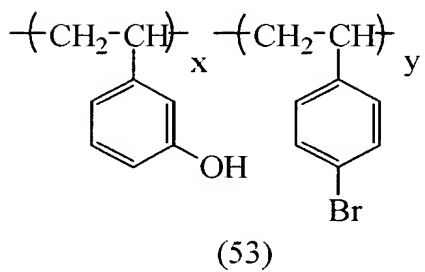
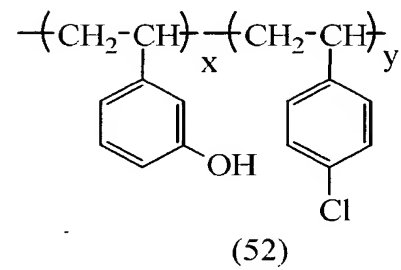
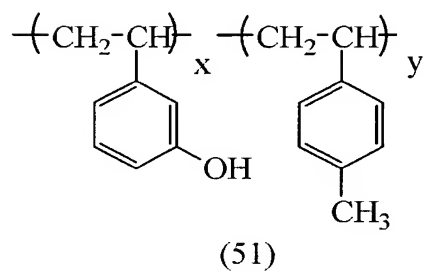
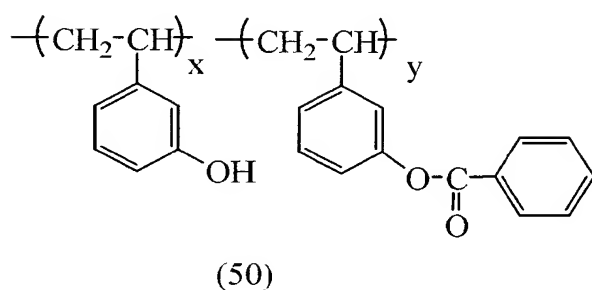
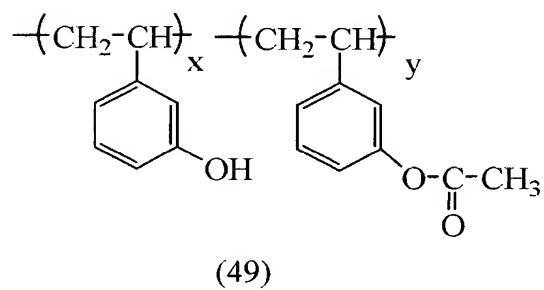
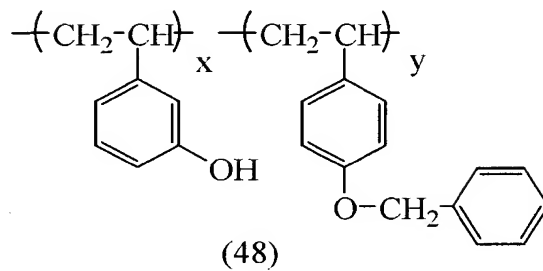
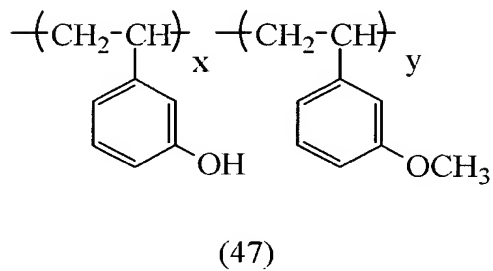
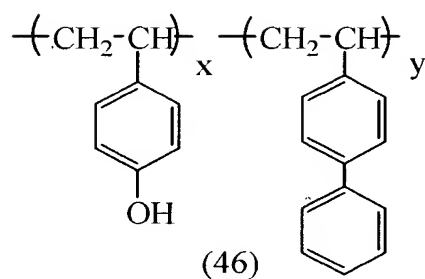
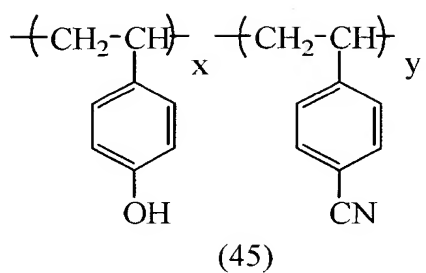
【0 0 4 3】

## 【化 1 2】



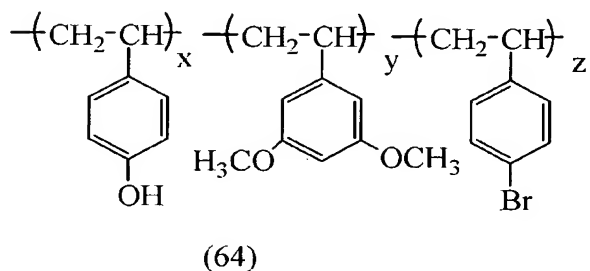
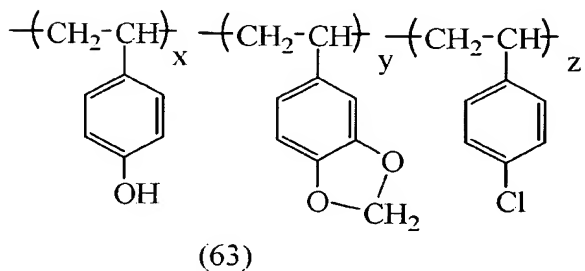
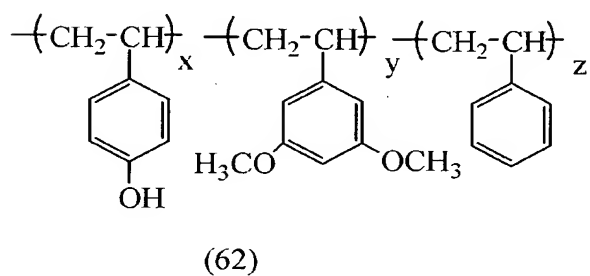
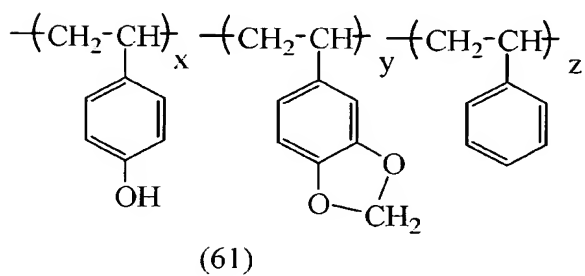
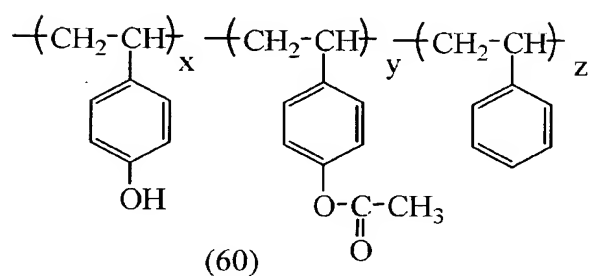
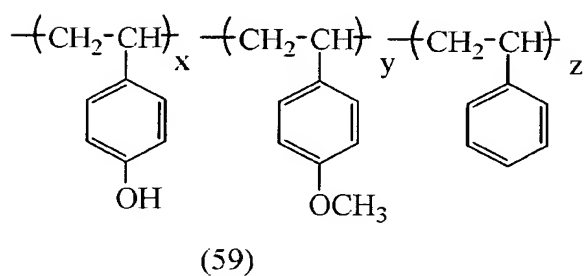
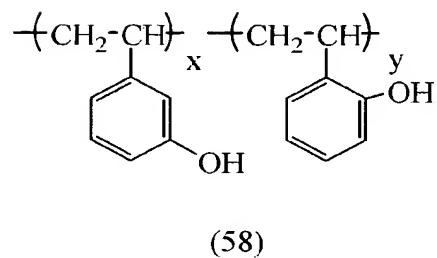
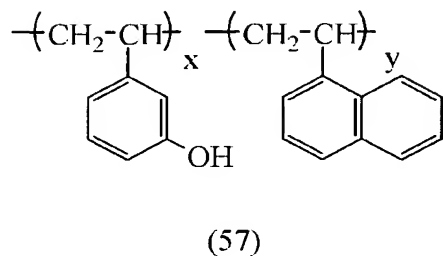
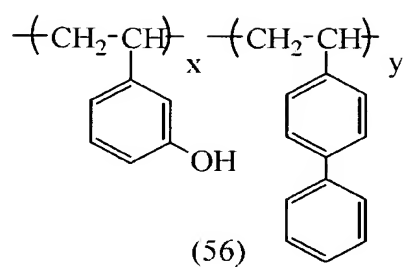
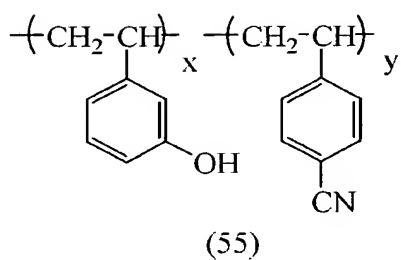
## 【 0 0 4 4 】

## 【化 13】



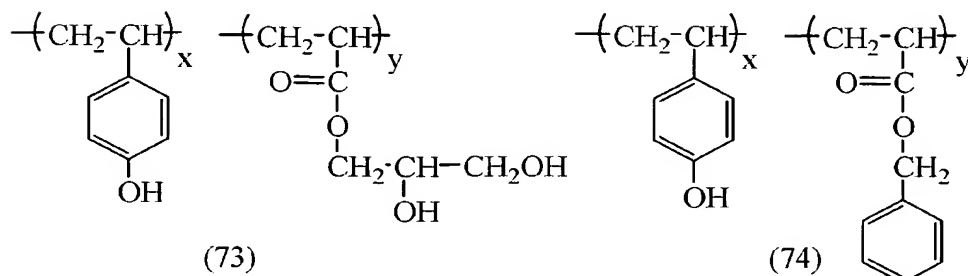
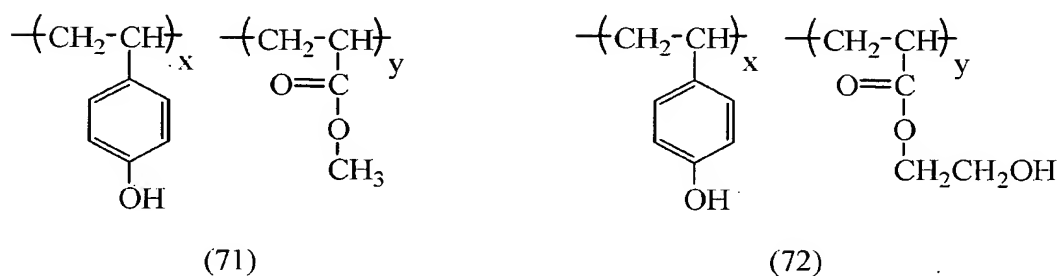
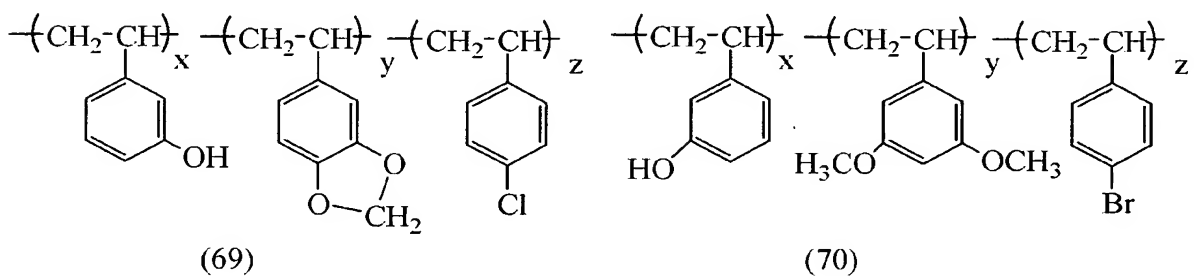
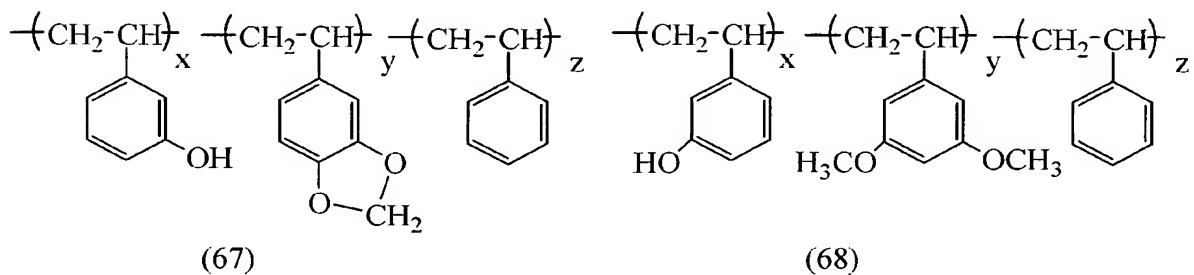
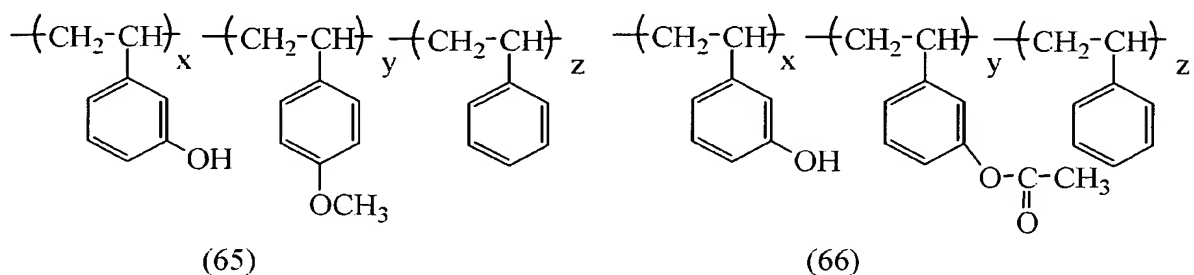
## 【0045】

## 【化 14】



## 【0046】

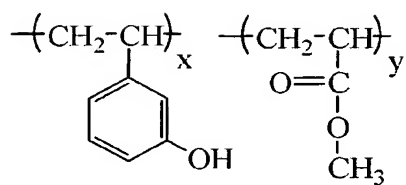
【化 15】



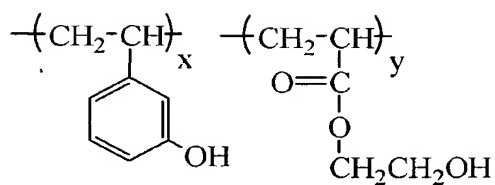
【0047】



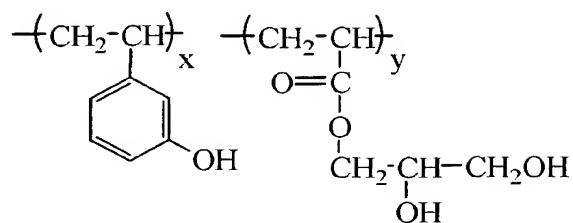
【化 16】



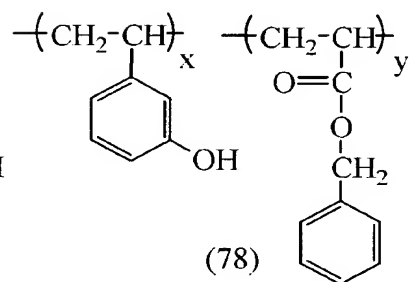
(75)



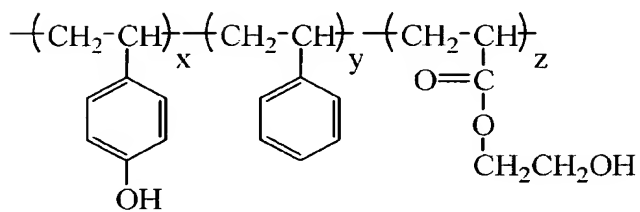
(76)



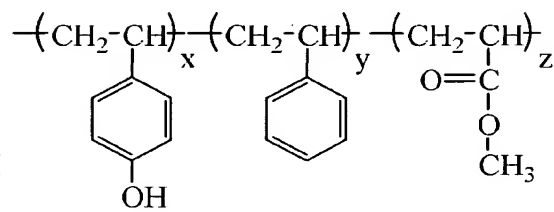
(77)



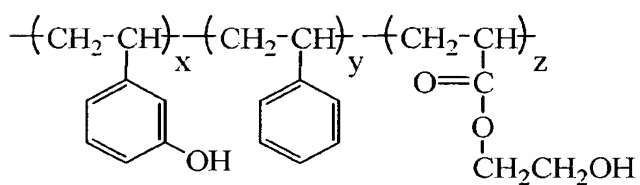
(78)



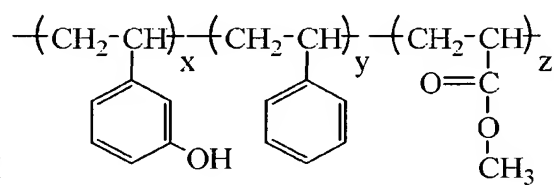
(79)



(80)



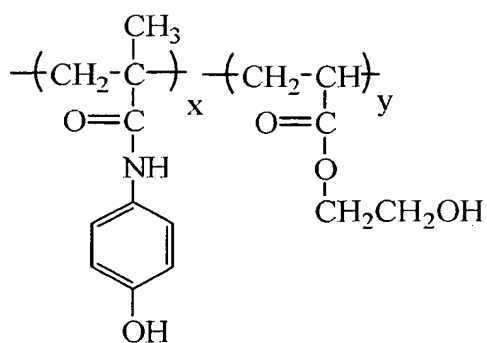
(81)



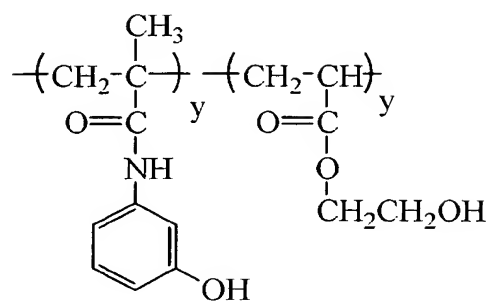
(82)

【0048】

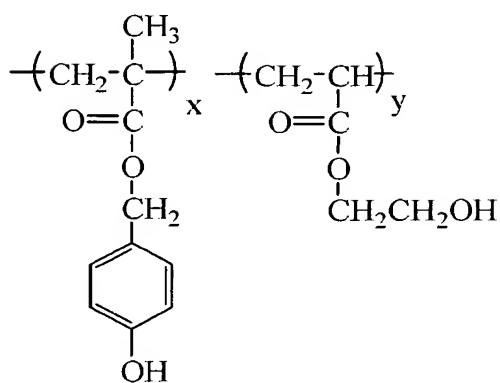
## 【化 17】



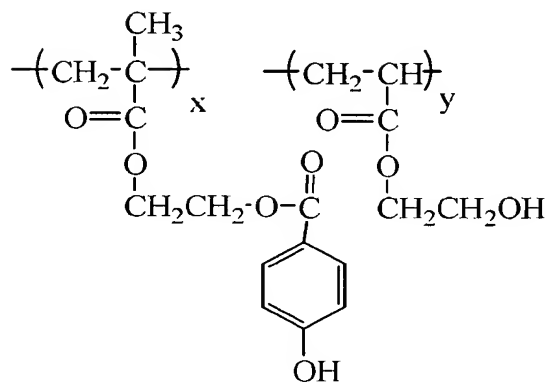
(83)



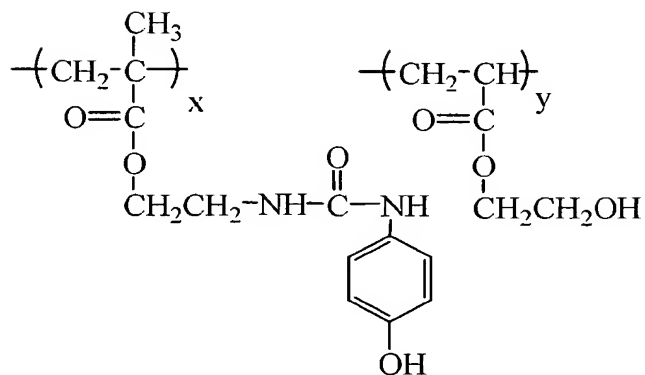
(84)



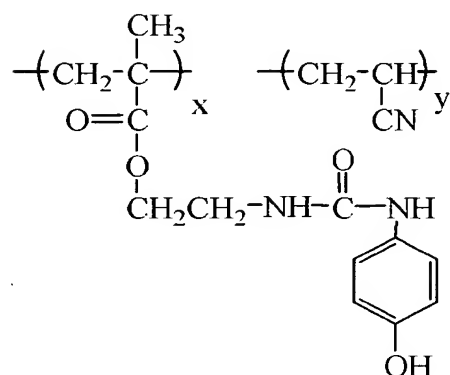
(85)



(86)



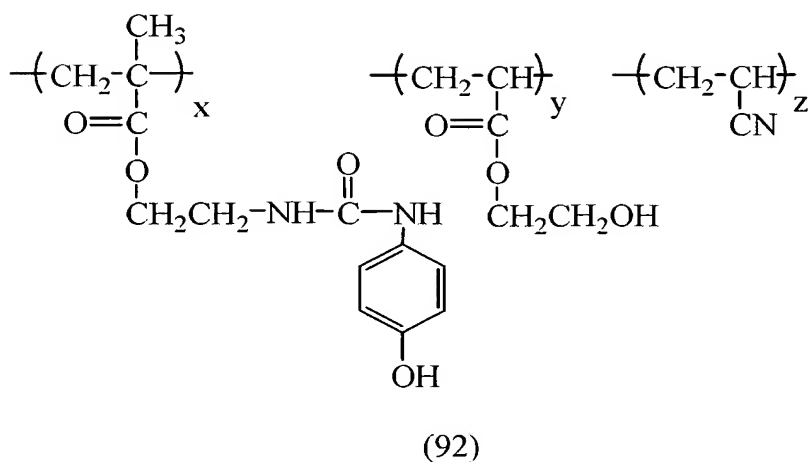
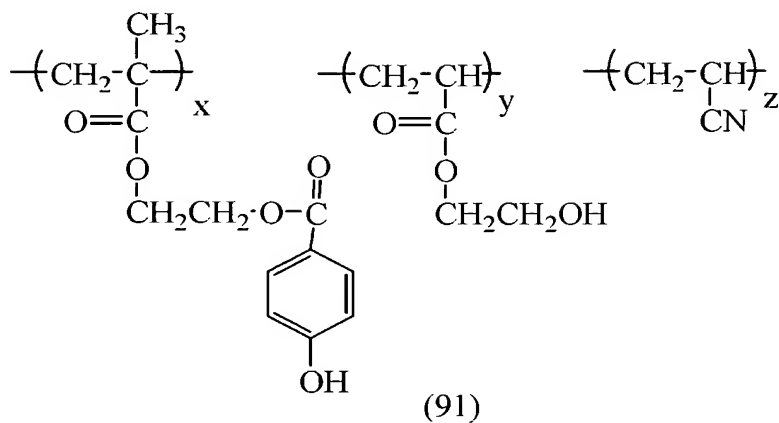
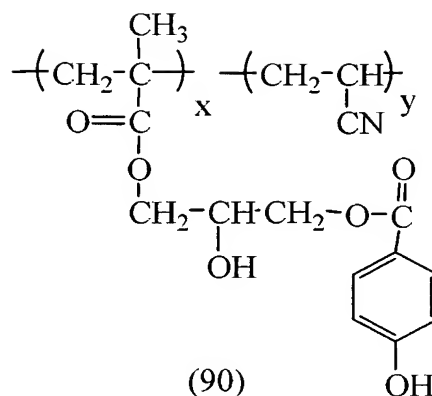
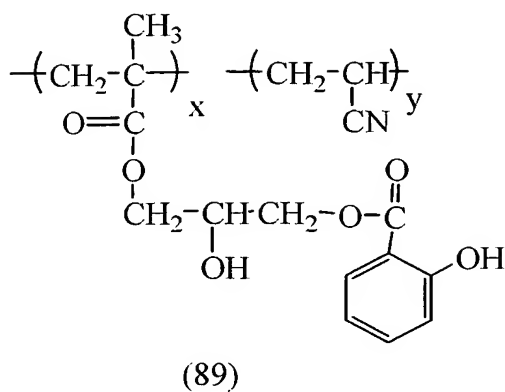
(87)



(88)

【0049】

## 【化18】



## 【0050】

上記具体例中の n は正の整数を表す。x、y、z は樹脂組成のモル比を表し、2 成分からなる樹脂では、x = 10 ~ 95、y = 5 ~ 90、好ましくは x = 40 ~ 90、y = 10 ~ 60 の範囲で使用される。3 成分からなる樹脂では、x =

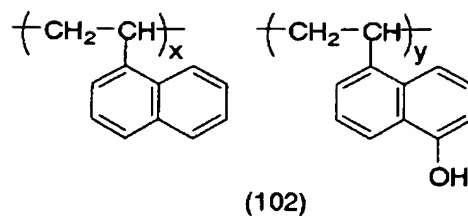
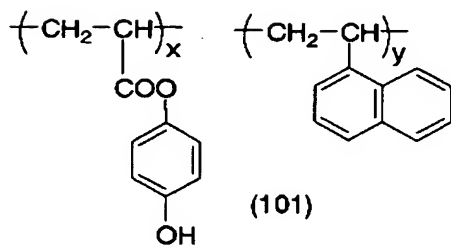
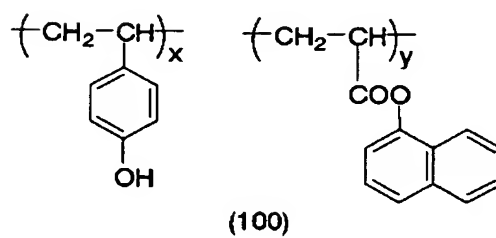
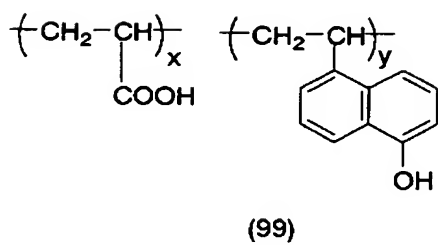
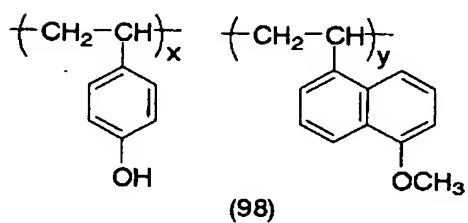
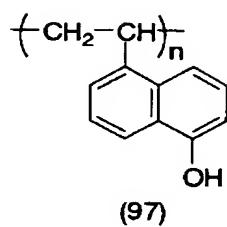
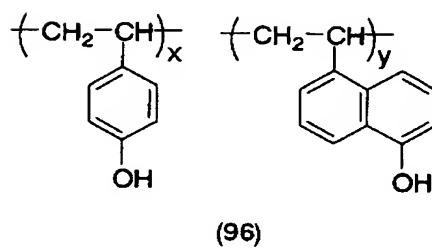
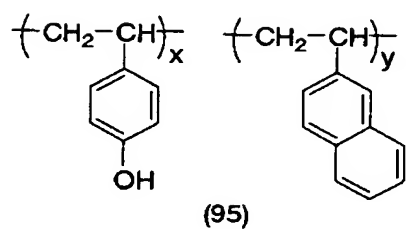
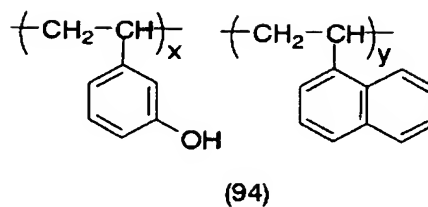
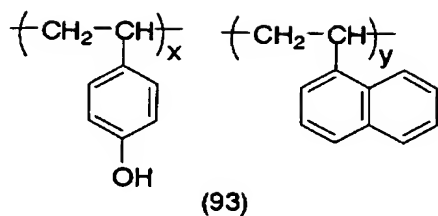
10～90、 $y=5\sim 85$ 、 $z=5\sim 85$ 、好ましくは $x=40\sim 80$ 、 $y=10\sim 50$ 、 $z=10\sim 50$ の範囲で使用される。

【0051】

以下に、本発明で好ましく使用される一般式(4)～(6)で表される繰り返し単位を有するアルカリ可溶性樹脂の例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

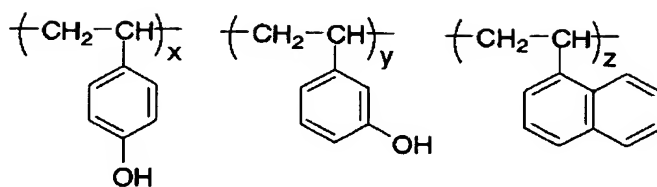
【0052】

## 【化 19】

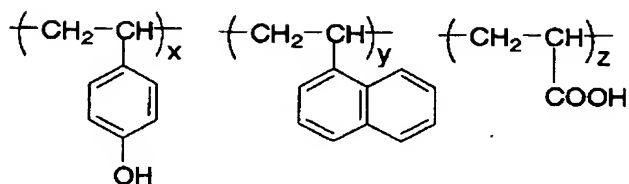


## 【0053】

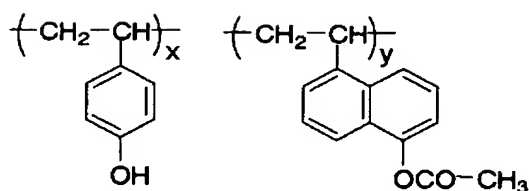
## 【化 20】



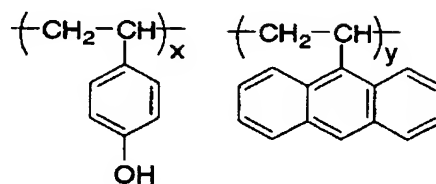
(103)



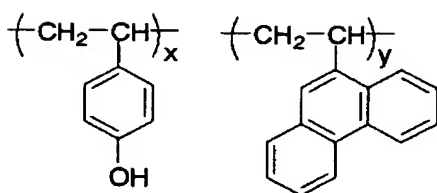
(104)



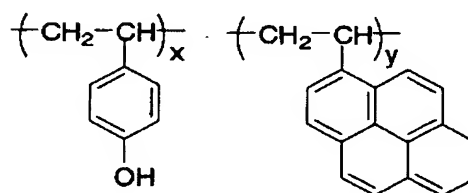
(105)



(106)



(107)



(108)

## 【0054】

本発明に於ける（A）成分のアルカリ可溶性樹脂としては、単環式芳香族構造を有する繰り返し単位と、多環式芳香族構造を有する繰り返し単位とを有する共重合体により好ましい。

## 【0055】

本発明において好ましく使用される上記一般式（3）～（6）で表される繰り返し単位のいずれかを含有するアルカリ可溶性樹脂とともに、他のアルカリ可溶

性樹脂を併用することもできる。使用比率は、上記した好ましいアルカリ可溶性樹脂 100 質量部に対して、他のアルカリ可溶性樹脂を通常 100 質量部まで併用することができる。

併用する他のアルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン-ピロガロール樹脂、スチレン-無水マレイン酸共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0056】

##### 〔2〕酸架橋剤（（B）成分）

##### （2-1）本発明で使用される（B-1）成分の架橋剤

（B-1）成分の架橋剤は、分子内にベンゼン環を含むフェノール誘導体であり、架橋基がヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、又は、アシルオキシメチル基であり、これらの架橋基を 2 個以上分子内に有し、それらを少なくともいずれかのベンゼン環に結合している架橋剤である。

#### 【0057】

特に好ましい（B）成分としては、分子量 2000 以下、より好ましくは分子量が 1200 以下、分子内にベンゼン環を 3～5 個含み、さらにヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、又は、アシルオキシメチル基を合わせて 2 個以上有し、そのヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、又は、アシルオキシメチル基を少なくともいずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるフェノール誘導体を挙げることができる。このようなフェノール誘導体を用いることにより、本発明の効果をより顕著にすることができる。

ベンゼン環に結合するアルコキシメチル基としては、炭素数 6 個以下のものが好ましい。具体的にはメトキシメチル基、エトキシメチル基、n-プロポキシメチル基、i-プロポキシメチル基、n-ブトキシメチル基、i-ブトキシメチル基、sec-ブトキシメチル基、t-ブトキシメチル基が好ましい。さらに、2-メトキシエトキシ基及び、2-メトキシ-1-プロピル基の様に、アルコキシ置換されたアルコキシ基も好ましい。

（B-1）成分の架橋剤の分子量の下限としては、通常 150 以上、好ましく

は 2 0 0 以上、より好ましくは 3 0 0 以上である。

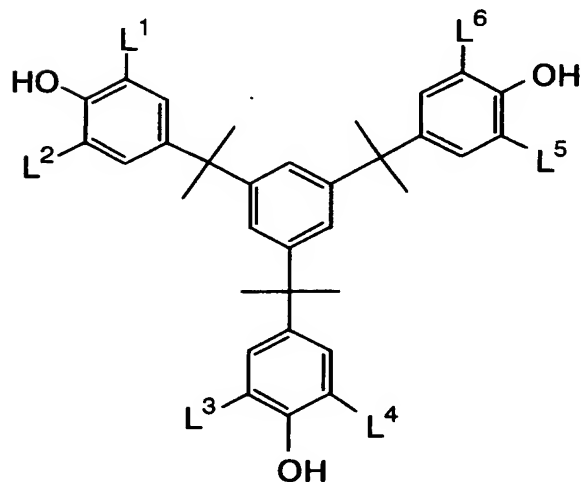
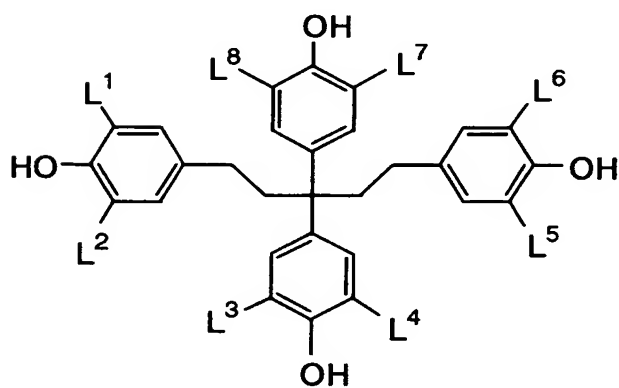
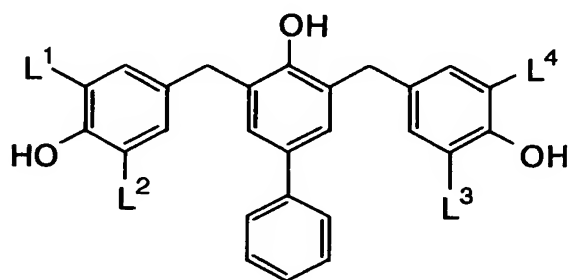
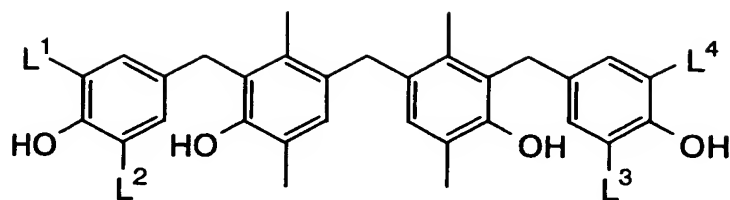
架橋基の数は、ベンゼン環一個あたり、好ましくは平均 1 ～ 2 個、より好ましくは平均 1 . 2 ～ 2 個である。

これらのフェノール誘導体の内、特に好ましいものを以下に挙げる。

【 0 0 5 8 】

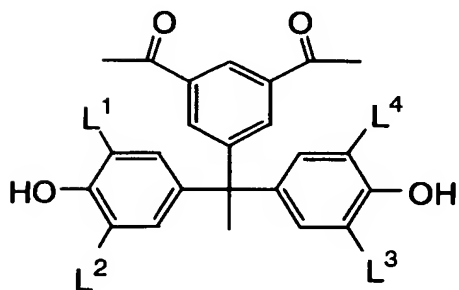
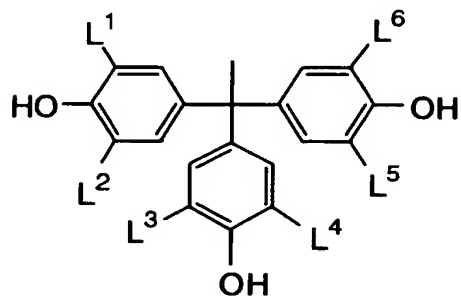
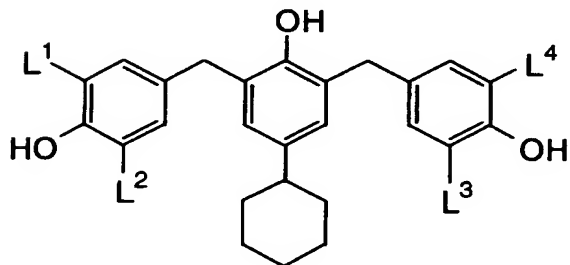
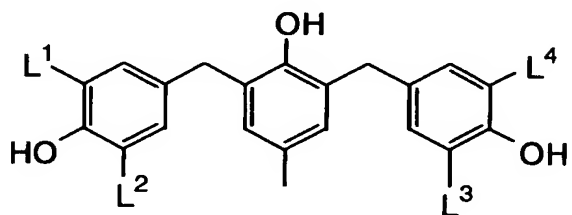
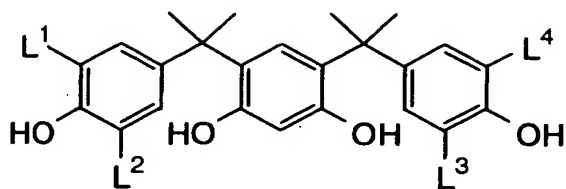


【化 21】



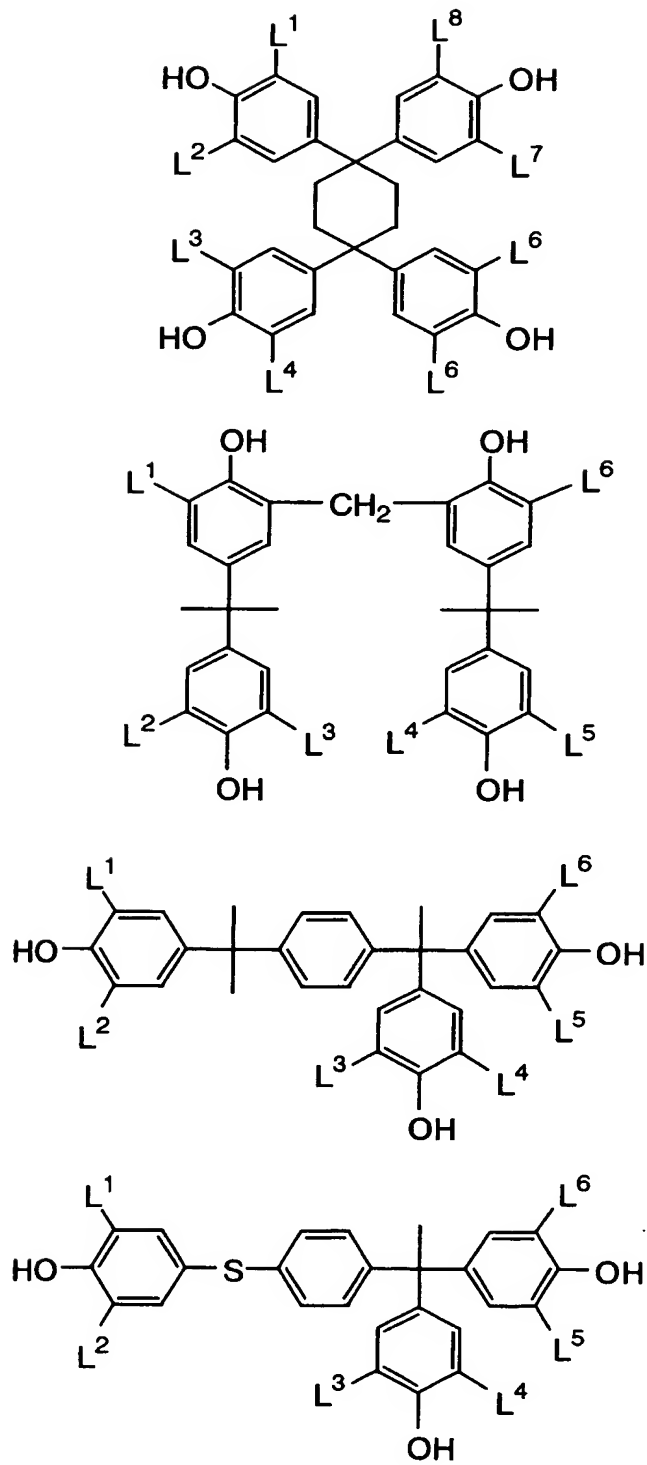
【0059】

【化 2 2】



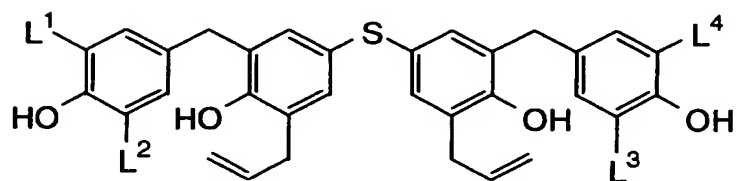
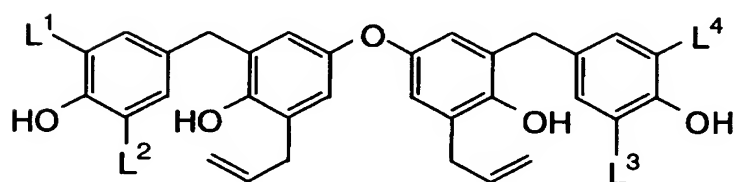
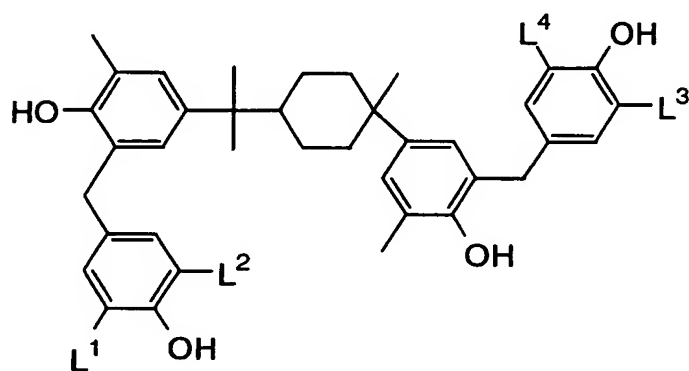
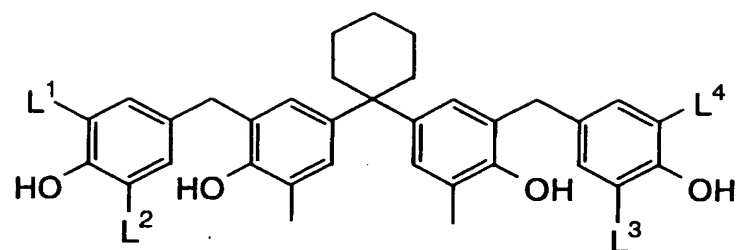
【0060】

【化 23】



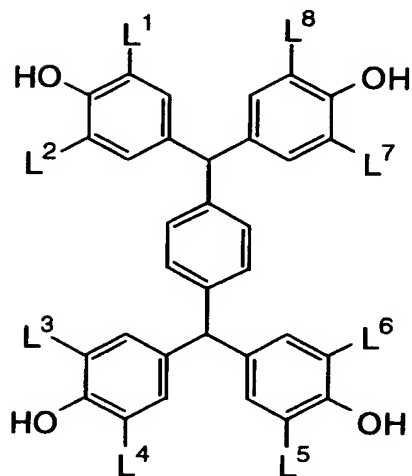
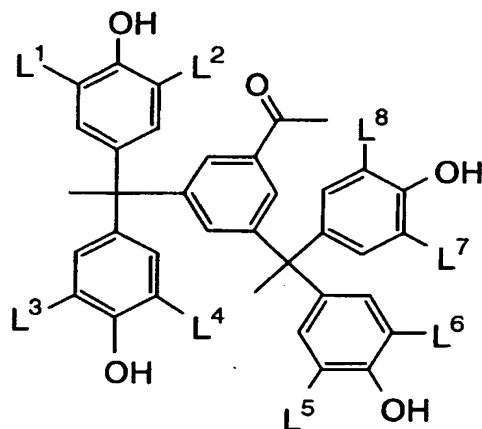
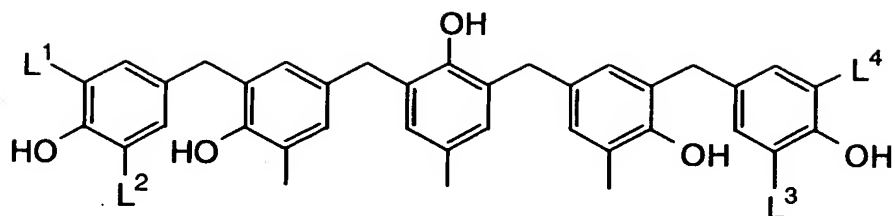
【0061】

【化 24】



【0062】

## 【化 25】



## 【0063】

(式中、 $L^1 \sim L^8$ は、同じであっても異なってもよく、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基又はアシルオキシメチル基を示す。)

## 【0064】

また、アシルオキシメチル基としては、炭素数6個以下のものが好ましい。例えば、アセチルオキシメチル基、プロピオニルオキシメチル基、ブチリルオキシ

メチル基、バレリルオキシメチル基等が挙げられる。

#### 【0065】

ヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有さないフェノール化合物（上記式において $L^1 \sim L^8$ が水素原子である化合物）とホルムアルデヒドを塩基触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を $60^\circ\text{C}$ 以下で行うことが好ましい。具体的には、特開平6-282067号、特開平7-64285号等に記載されている方法にて合成することができる。

#### 【0066】

アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体とアルコールを酸触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を $100^\circ\text{C}$ 以下で行うことが好ましい。具体的には、欧州特許EP632003A1等に記載されている方法にて合成することができる。

#### 【0067】

アシルオキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体とカルボン酸無水物を中性条件下にて反応させることによって合成することができる。

#### 【0068】

このようにして合成されたヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、又は、アシルオキシメチル基を有するフェノール誘導体は、保存時の安定性の点で好ましいが、アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は保存時の安定性の観点から特に好ましい。

ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、又は、アシルオキシメチル基を合わせて2個以上有し、いずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるこのようなフェノール誘導体は、単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

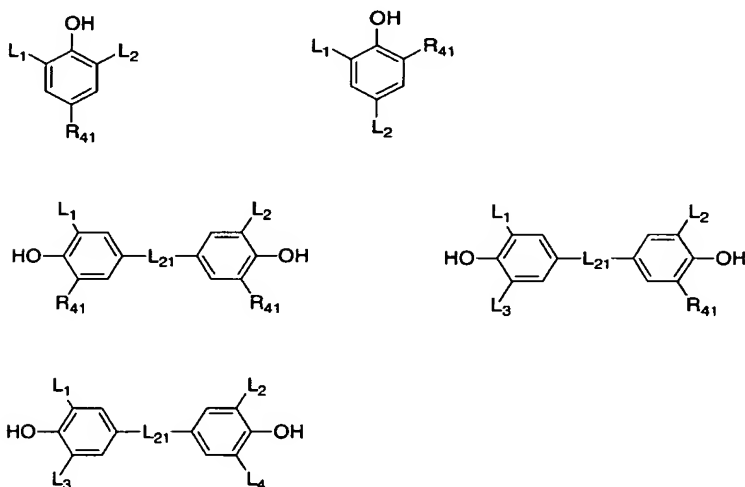
#### 【0069】

また、別の好ましい（B-1）成分としては、分子内にベンゼン環を1～2個

含み、さらにヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、又は、アシルオキシメチル基を合わせて2個以上有し、そのヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、又は、アシルオキシメチル基をいずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるフェノール誘導体を挙げることができる。これらのフェノール誘導体のうち、特に好ましいものを以下に挙げる。

## 【0070】

## 【化26】



## 【0071】

式中、 $L_1 \sim L_4$ は前記の $L^1 \sim L^8$ と同義である。

$R_{41}$ は水素原子、アルキル基、又はシクロアルキル基を表し、好ましくは、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数4～8のシクロアルキル基であり、より好ましくは水素原子、炭素数1～8のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等）、又はシクロヘキシル基である。

$L_{21}$ は単結合、アルキレン基、又はシクロアルキレン基を表し、好ましくは、単結合、炭素数1～12のアルキレン基、炭素数4～8のシクロアルキレン基であり、より好ましくは、単結合、炭素数1～8のアルキレン基（メチレン基、エチレン基、ジメチルメチレン基等）、又は1,1-シクロヘキシレン基である。

これらのフェノール誘導体も前記のものと同様の方法で合成することができる。

。

## 【0072】

(2-2) 本発明で使用される (B-2) 成分の架橋剤

(B-2) 成分の架橋剤は、分子内に、前記一般式 (1) 又は (2) で表される基を少なくとも 2 つ以上、好ましくは 2 ~ 6 個、より好ましくは 4 ~ 6 個有するものである。

一般式 (1) において、 $R_3$  は水素原子、アルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、ブチル基等)、アルキルカルボニル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 6 のアルキルカルボニル基、例えばアセチル基、プロピオニル基等) を表し、好ましくは水素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 のアルキルカルボニル基であり、特に好ましくは水素原子、メチル基、エチル基である。一般式 (2) において、 $R_3$  と  $R_4$  はそれぞれ独立に、一般式 (1) の  $R_3$  と同義である。

## 【0073】

(B-2) 成分の架橋剤の好ましい骨格構造としては、メラミン骨格を有する化合物又は樹脂、尿素骨格を有する化合物又は樹脂、イミダゾリジン骨格を有する化合物又は樹脂、グリコールウリル骨格を有する化合物又は樹脂を挙げることができる。

## 【0074】

(B-2) 成分の架橋剤の分子量は、樹脂である場合、重量平均で 800 ~ 50000 が好ましく、1000 ~ 30000 がより好ましい。樹脂でない場合は、150 ~ 600 が好ましく、200 ~ 450 がより好ましい。

## 【0075】

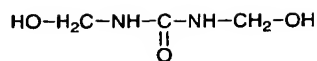
以下に (B-2) 成分として好ましい具体例を挙げるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

## 【0076】

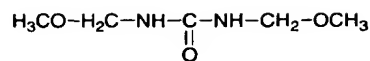


## 【化 27】

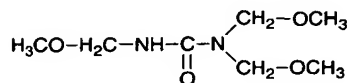
CL-1



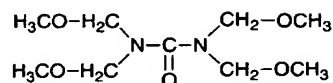
CL-2



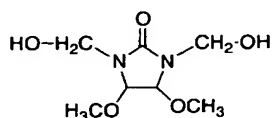
CL-3



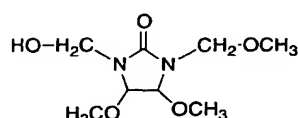
CL-4



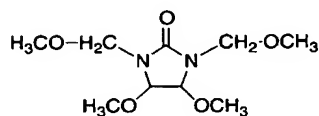
CL-5



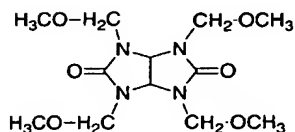
CL-6



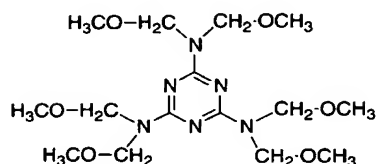
CL-7



CL-8



CL-9



## 【0077】

本発明の（B-2）成分は単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

## 【0078】

本発明の（B-1）成分の架橋剤の含有量は、全ネガ型レジスト組成物の固形分に対して、0.5～50質量%が好ましく、1～40質量%がより好ましく、2～35質量%が特に好ましい。

本発明の（B-2）成分の架橋剤の含有量は、全ネガ型レジスト組成物の固形分

に対して、0.5～50質量%が好ましく、1～40質量%がより好ましく、2～35質量%が特に好ましい。

また、本発明の(B-1)成分と(B-2)成分の使用比率はモル比で、3/97～97/3であることが好ましく、さらに好ましくは5/95～95/5であり、特に好ましくは10/90～90/10である。

#### 【0079】

〔3〕 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 ((C)成分)

本発明に使用される(C)成分の酸発生剤は、公知の酸発生剤を幅広く使用することができる。これらの酸発生剤としては、特開2002-6500号、特開2002-14470号、欧州特許第1117004号、欧州特許第1109066号に記載されている化合物を挙げることができる。

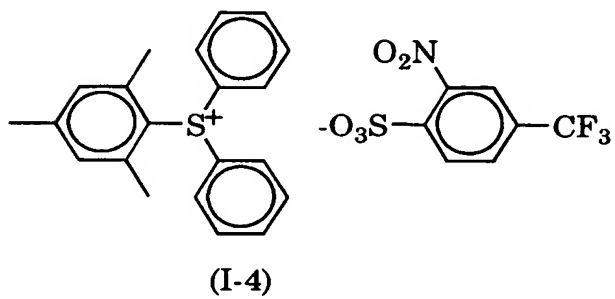
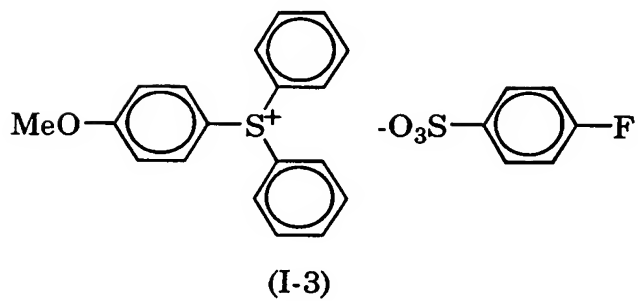
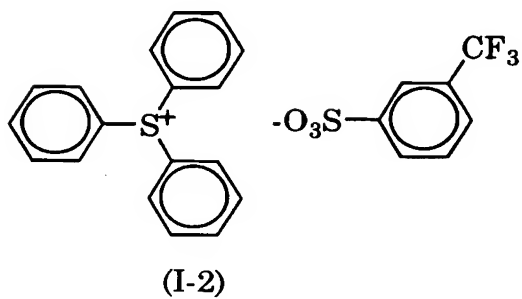
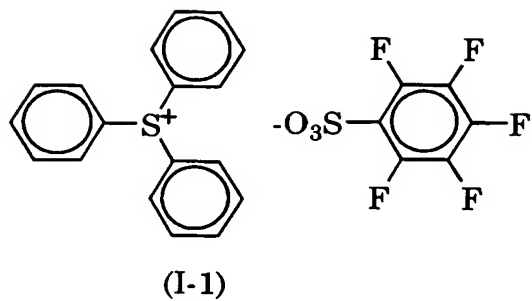
好ましくは、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、*o*-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルホネート化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケツスルホン酸、ジアゾジスルホン化合物、オキシムスルホネート化合物等を挙げることができる。

#### 【0080】

以下に、本発明で使用される(C)成分の酸発生剤の好ましい例を挙げるが、もちろんこれらに限定されない。

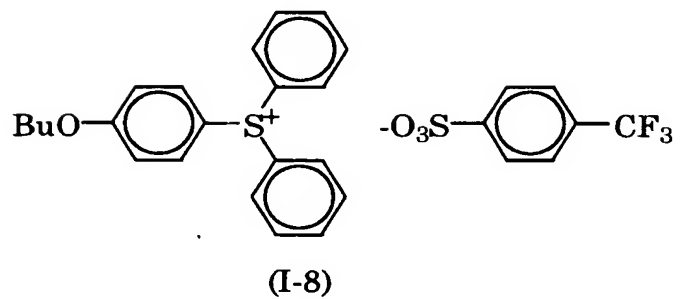
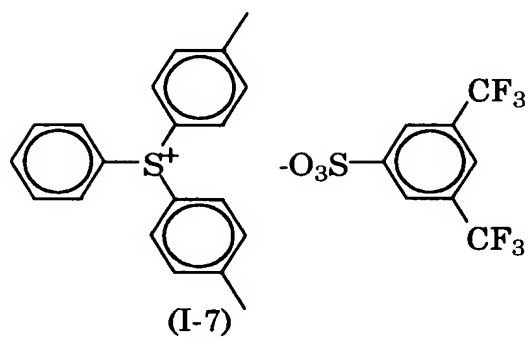
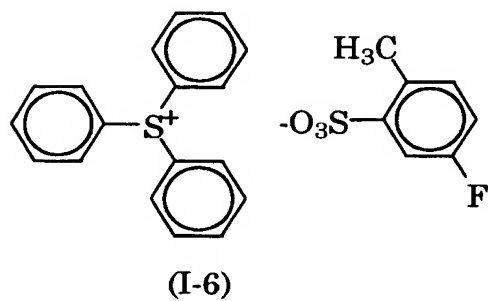
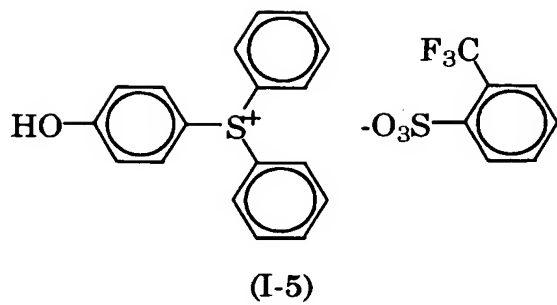
#### 【0081】

【化 28】



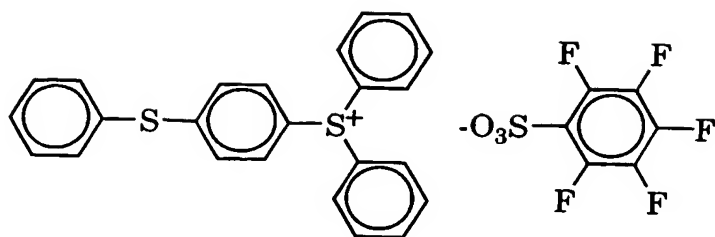
【0082】

【化 29】

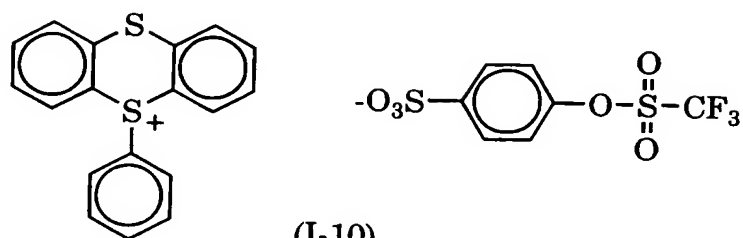


【0083】

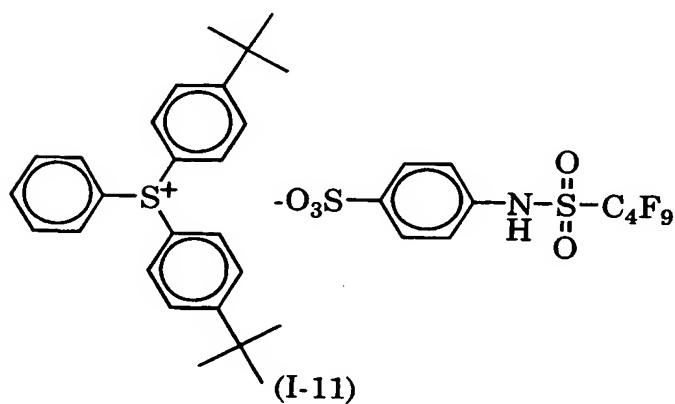
【化 30】



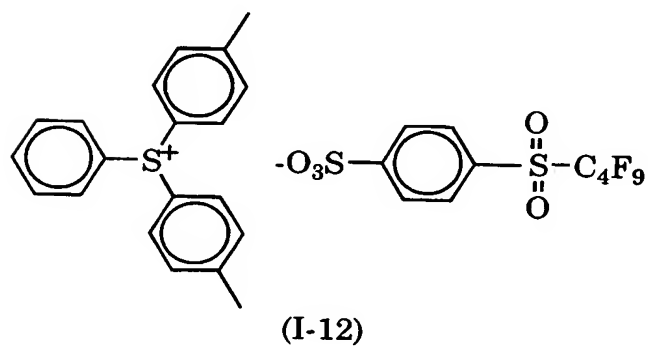
(I-9)



(I-10)



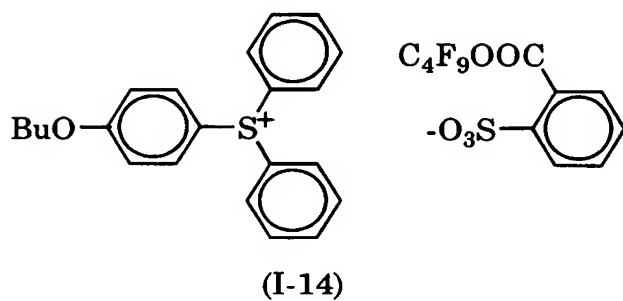
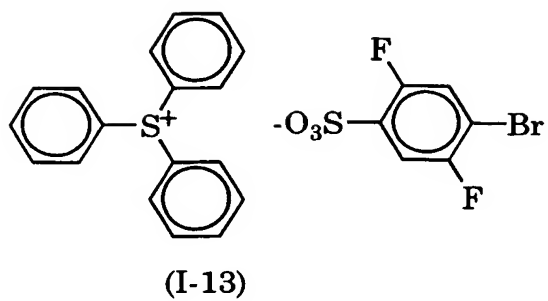
(I-11)



(I-12)

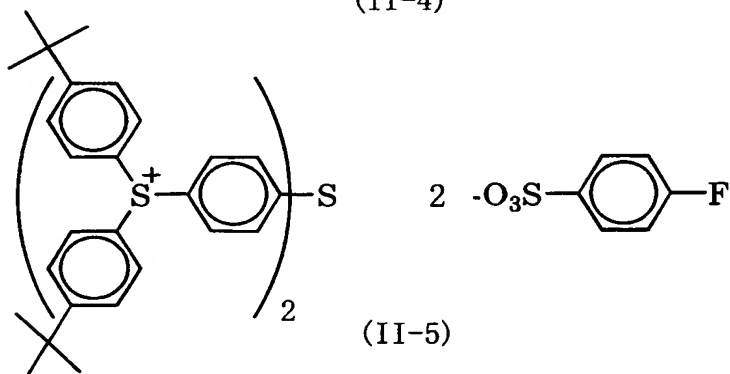
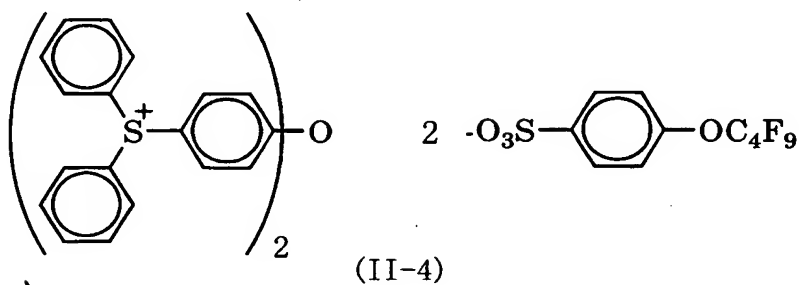
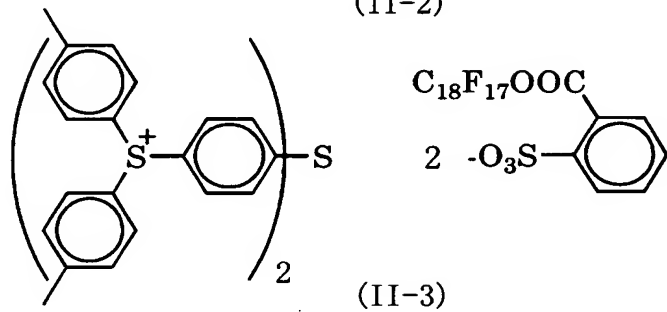
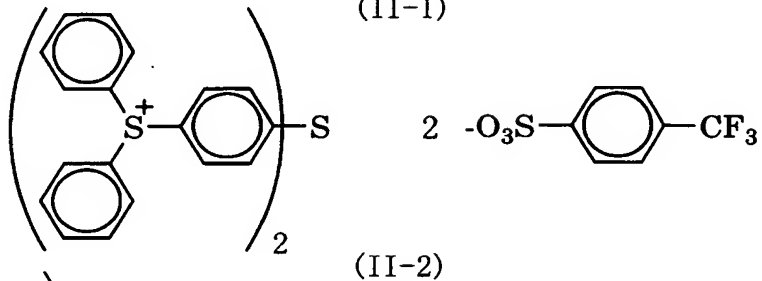
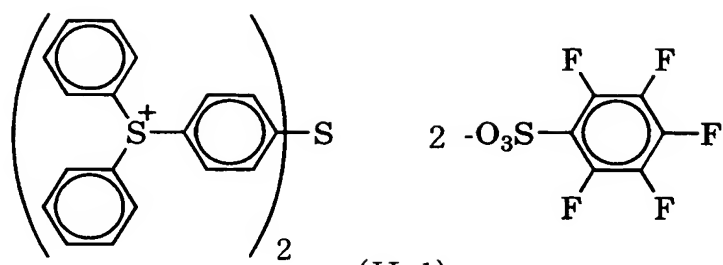
【0084】

【化 3 1】



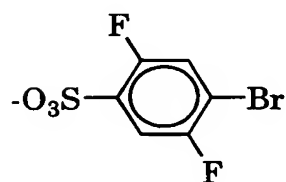
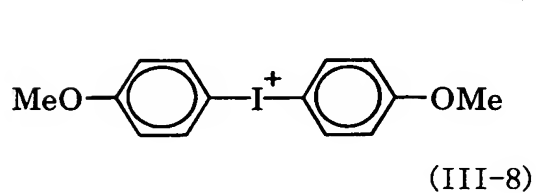
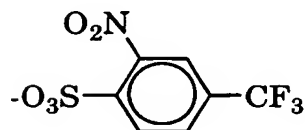
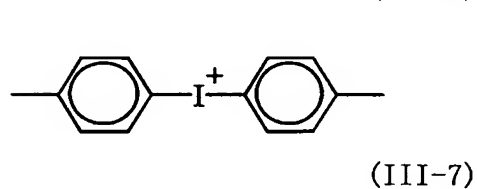
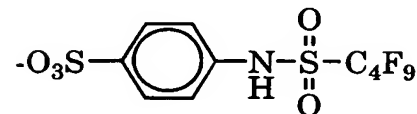
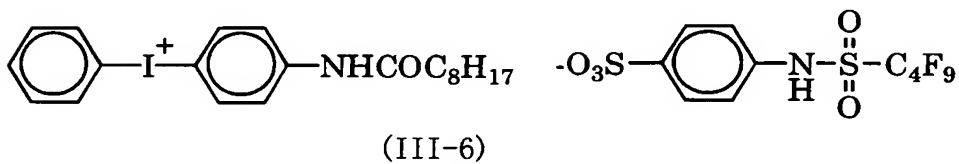
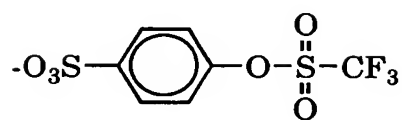
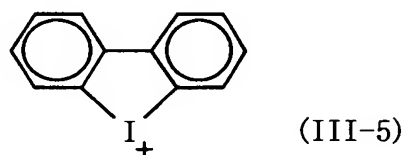
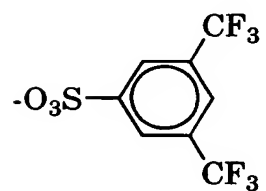
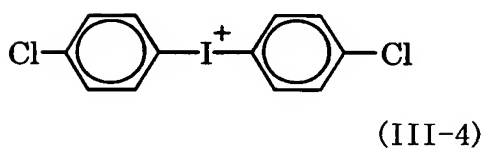
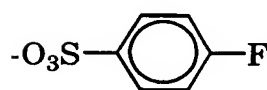
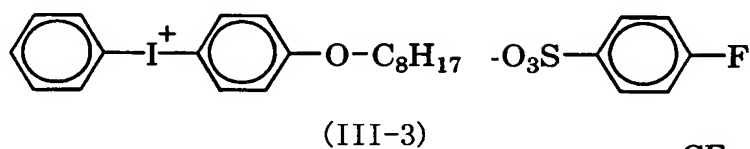
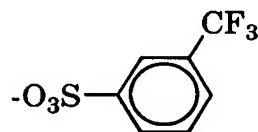
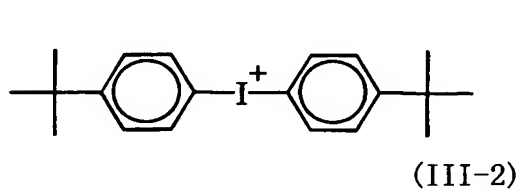
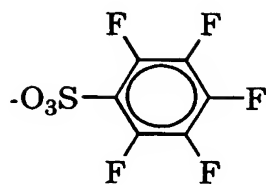
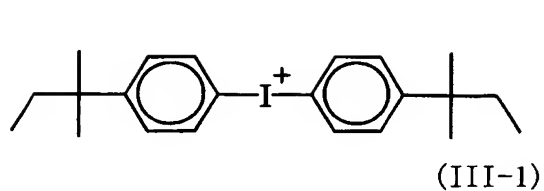
【 0 0 8 5 】

## 【化 3 2】



【0086】

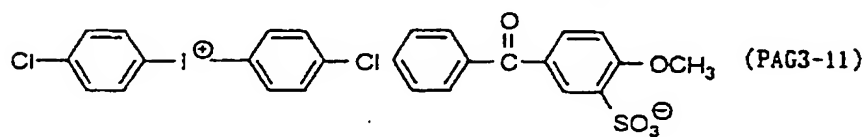
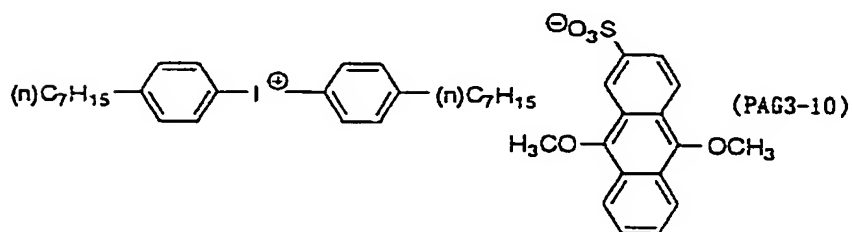
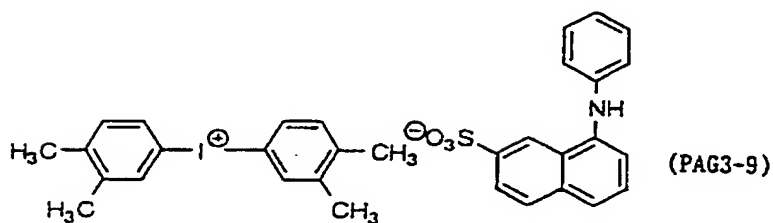
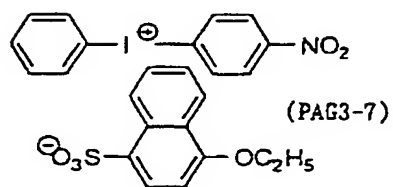
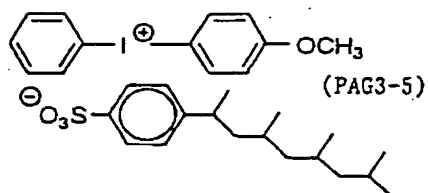
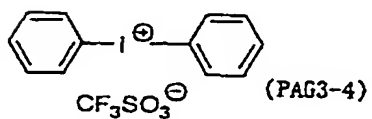
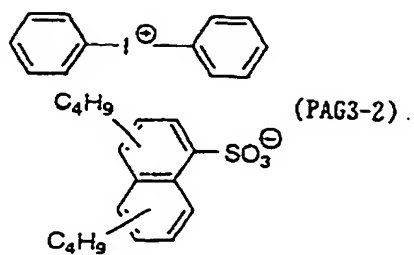
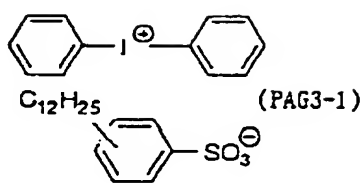
【化 3 3】



【 0 0 8 7 】

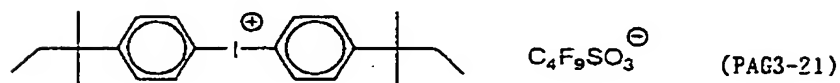
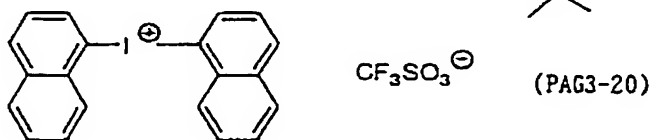
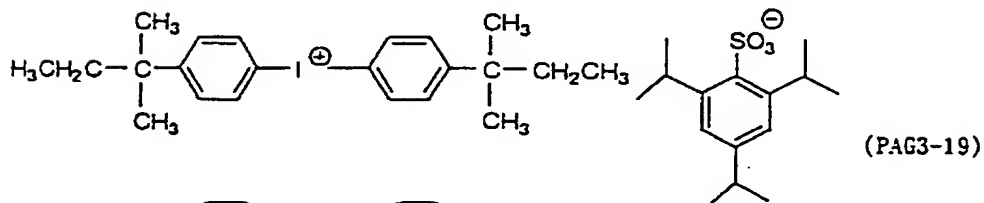
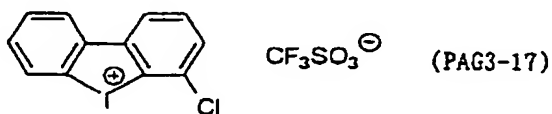
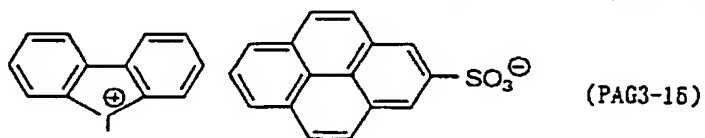
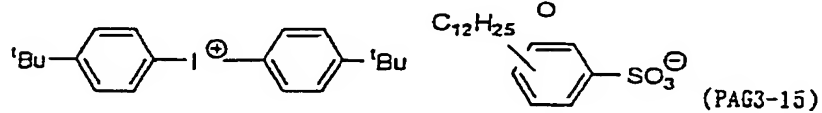
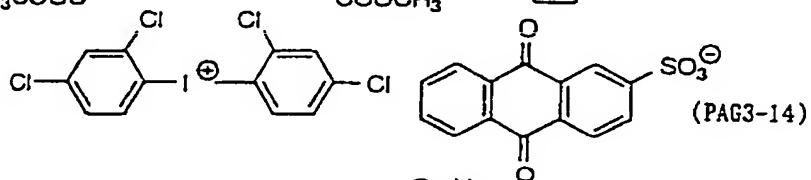
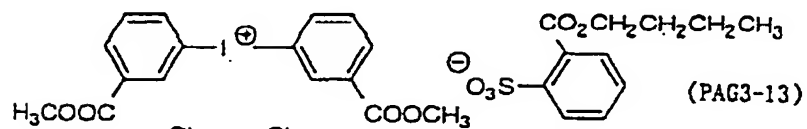
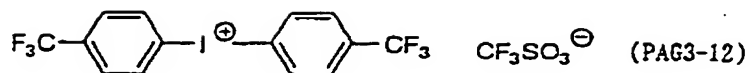


## 【化 3 4】



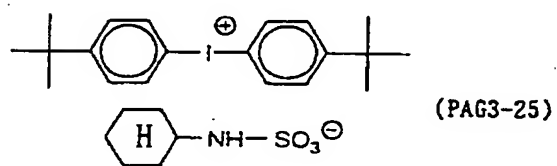
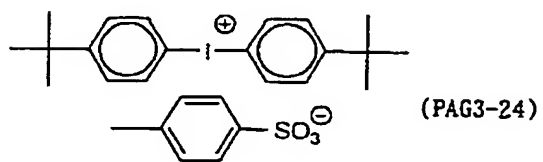
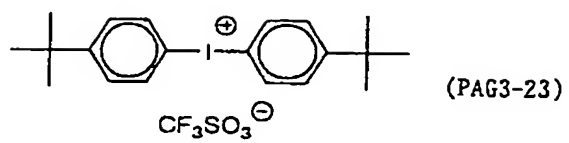
【 0 0 8 8 】

【化 35】



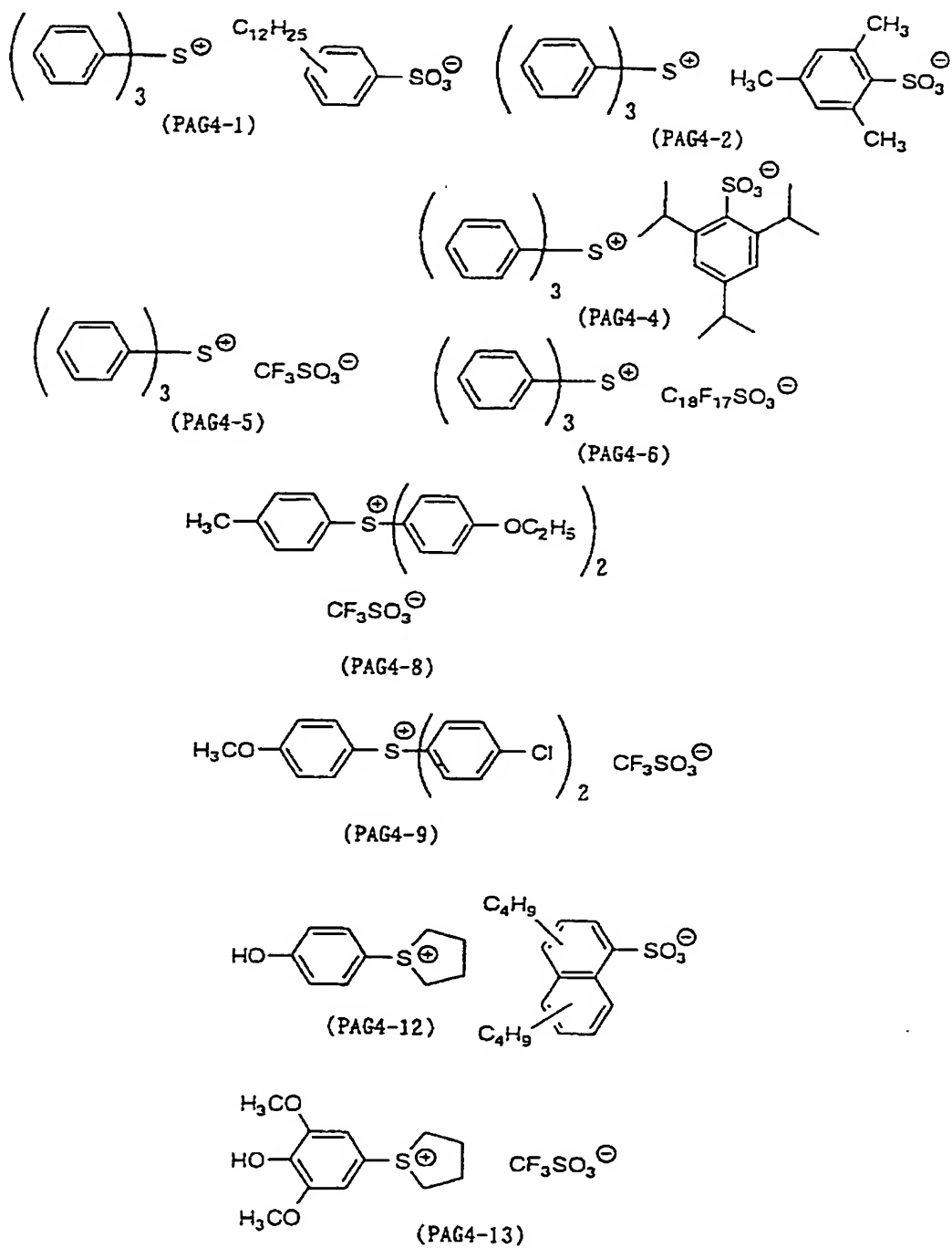
【0089】

【化 36】



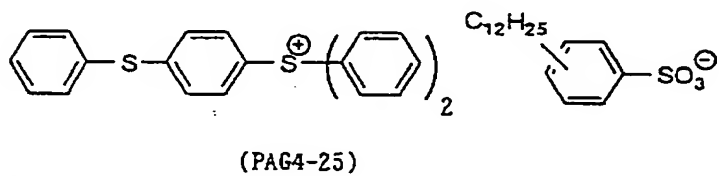
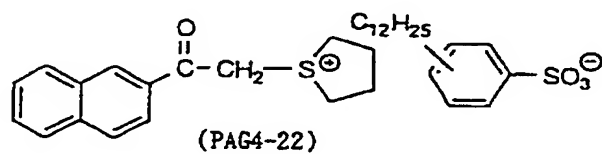
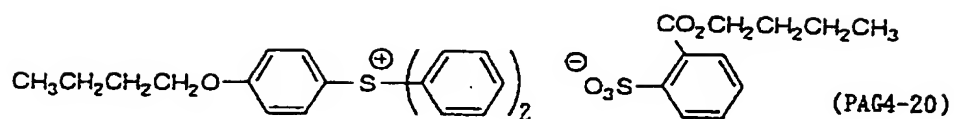
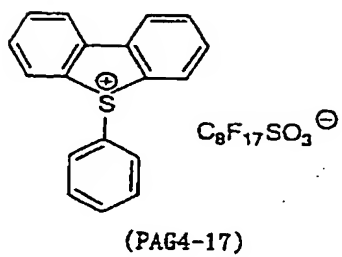
【0090】

## 【化 37】



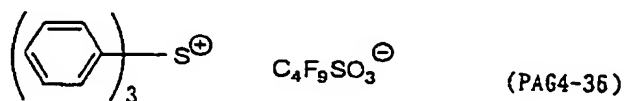
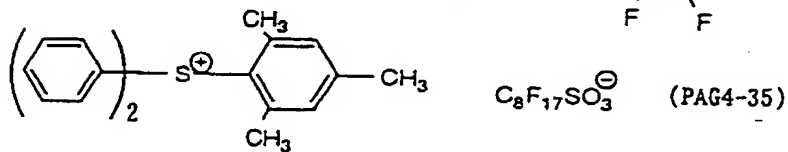
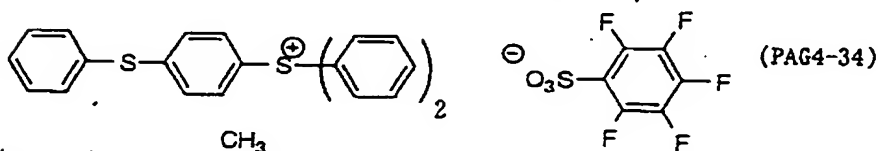
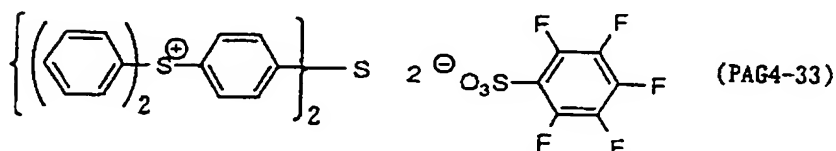
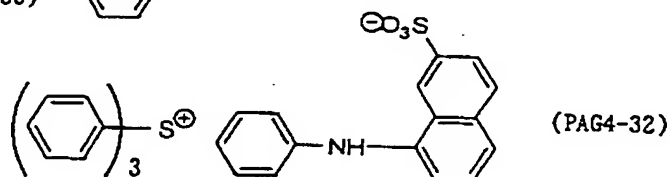
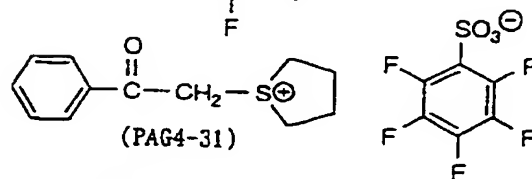
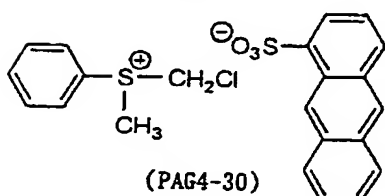
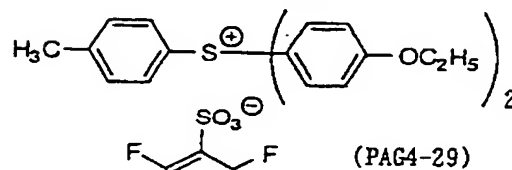
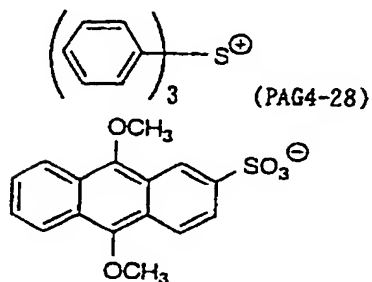
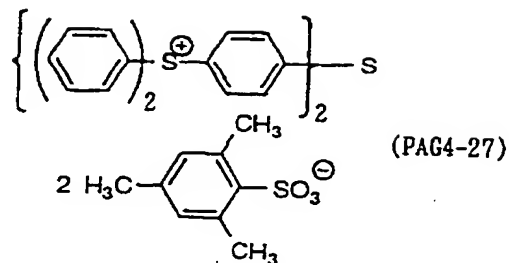
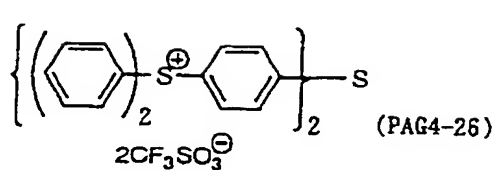
## 【0091】

【化 3 8】



【0092】

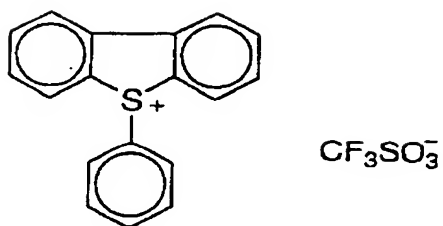
【化 39】



【0093】

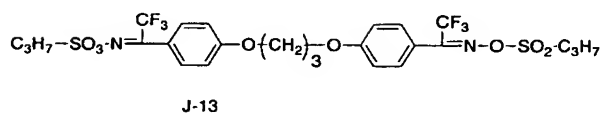
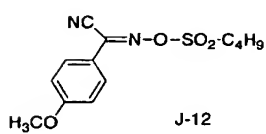
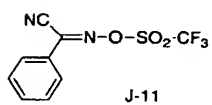
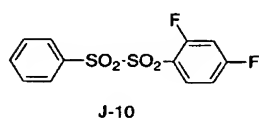
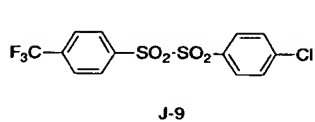
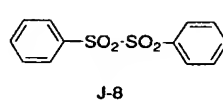
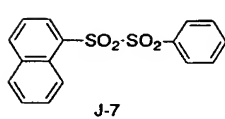
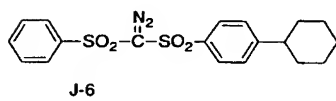
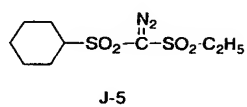
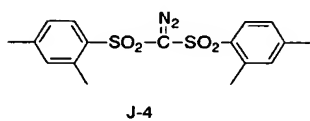
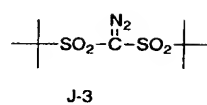
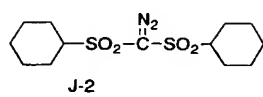
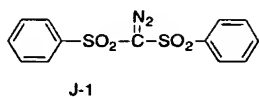
【化 4 0】

PAG4-37



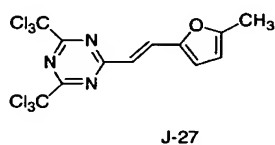
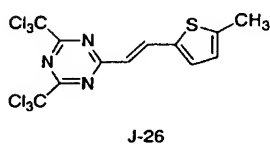
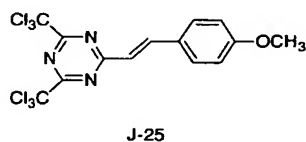
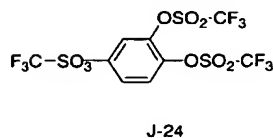
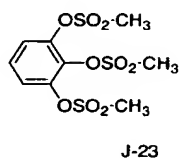
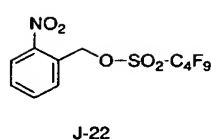
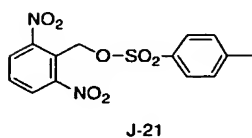
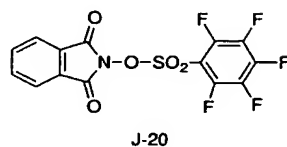
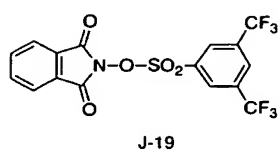
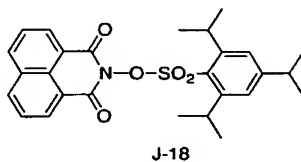
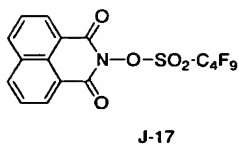
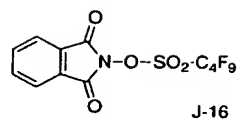
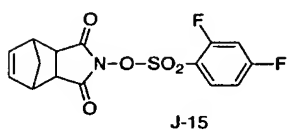
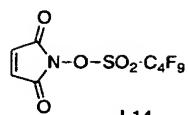
【0094】

【化 4 1】



【0095】

## 【化 4 2】



## 【0096】

本発明で使用する（C）成分の酸発生剤の含有量は、全ネガ型レジスト組成物の固形分に対して、1～30質量％が好ましく、2～20質量％がより好ましく、3～18質量％が特に好ましい。

本発明において、（C）成分の酸発生剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

## 【0097】



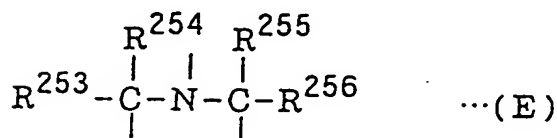
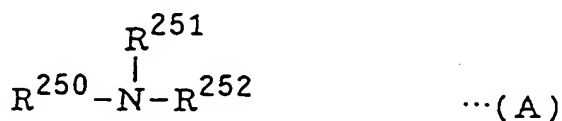
## 〔４〕 含窒素塩基性化合物（Ｄ成分）

本発明の組成物は、更に含窒素塩基性化合物を含有することが好ましい。好ましく使用される含窒素塩基性化合物は、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。

好ましい化学的環境として、下記式（Ａ）～（Ｅ）の構造を挙げることができる。式（Ｂ）～（Ｅ）は、環構造の一部であってもよい。

【００９８】

【化４３】



【００９９】

ここで、 $\text{R}^{250}$ 、 $\text{R}^{251}$  及び  $\text{R}^{252}$  は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数 1～6 個のアルキル基、炭素数 1～6 個のアミノアルキル基、炭素数 1～6 個のヒドロキシアルキル基又は炭素数 6～20 個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、 $\text{R}^{251}$  と  $\text{R}^{252}$  は、互いに結合して環を形成してもよい。

$\text{R}^{253}$ 、 $\text{R}^{254}$ 、 $\text{R}^{255}$  及び  $\text{R}^{256}$  は、同一でも異なってもよく、炭素数 1～6 個のアルキル基を表す。

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を 2 個以上有

する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

### 【0100】

好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、イミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

### 【0101】

特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4, 5-ジフェニルイミダゾール、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、

### 【0102】

3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-

アミノエチル) ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラズリン、3-ピラズリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

#### 【0103】

酸発生剤と含窒素塩基性化合物の組成物中の使用割合は、(酸発生剤)/(含窒素塩基性化合物)(モル比)=2.5~300であることが好ましい。該モル比が2.5未満では低感度となり、解像力が低下する場合があります、また、300を越えると露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの太りが大きくなり、解像力も低下する場合がある。(酸発生剤)/(含窒素塩基性化合物)(モル比)は、好ましくは5.0~200、更に好ましくは7.0~150である。

#### 【0104】

本発明で使用される(D)成分の含有量は、全ネガ型レジスト組成物の固形分に対して、0.01~10質量%が好ましく、0.03~5質量%がより好ましく、0.05~3質量%が特に好ましい。

本発明において、(D)成分の含窒素塩基性化合物は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0105】

##### 〔5〕その他の成分

本発明のネガ型レジスト組成物には、必要に応じて、さらに、染料、溶剤類、界面活性剤類、光分解性塩基化合物、光塩基発生剤等を含むことができる。

##### (5)-1 染料

好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイ

ルブラック B S、オイルブラック T-505（以上オリエント化学工業株式会社製）、クリスタルバイオレット（C I 4 2 5 5 5）、メチルバイオレット（C I 4 2 5 3 5）、ローダミン B（C I 4 5 1 7 0 B）、マラカイトグリーン（C I 4 2 0 0 0）、メチレンブルー（C I 5 2 0 1 5）等を挙げることができる。

#### 【0106】

##### （5）-2 溶剤類

本発明の組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N，N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

#### 【0107】

##### （5）-3 界面活性剤類

上記溶媒に界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、

## 【0108】

ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301, EF303, EF352 (新秋田化成(株)製)、メガファックF171, F173 (大日本インキ(株)製)、フロラードFC430, FC431 (住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710, サーフロンS-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106 (旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366 (トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341 (信越化学工業(株)製)やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフローNo. 75, No. 95 (共栄社油脂化学工業(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100質量部当たり、通常、2質量部以下、好ましくは1質量部以下である。

これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

## 【0109】

尚、界面活性剤としては、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤(フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤)のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。

これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げる

ことができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップ EF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラード FC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファック F171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロン S-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾル S-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマー KP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

#### 【0110】

また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)もしくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開 2002-90991 号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート及び/又は(ポリ(オキシアルキレン))メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ(オキシアルキレン)基としては、ポリ(オキシエチレン)基、ポリ(オキシプロピレン)基、ポリ(オキシブチレン)基などが挙げられ、また、ポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体)やポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体)基など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる2種以上の(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

例えば、市販の界面活性剤として、メガファック F178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472（大日本インキ化学工業（株）製）を挙げることができる。さらに、 $C_6F_{13}$ 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 $C_6F_{13}$ 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 $C_8F_{17}$ 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 $C_8F_{17}$ 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、などを挙げることができる。

#### 【0111】

界面活性剤の使用量は、ネガ型レジスト組成物全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは0.0001～2質量%、より好ましくは0.001～1質量%である。

#### 【0112】

##### （5）-4 光分解性塩基化合物

さらに、本発明の組成物には、特開平7-28247号、欧州特許616258号、米国特許5525443号、特開平9-127700号、欧州特許762207号、米国特許5783354号記載のアンモニウム塩、具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヒドロキシド、ベタイン等も添加できるし、特開平5-232706号、同6-11835号、同6-242606号、同6-266100号、同7-333851号、同7-333844号、米国特許5663035号、欧州特許677788号に記載の露光により塩基性が低下する化合物（フォトベース）を添加することもできる。

#### 【0113】

##### （5）-5 光塩基発生剤

本発明の組成物に添加できる光塩基発生剤としては、特開平4-151156号、同4-162040号、同5-197148号、同5-5995号、同6-194834号、同8-146608号、同10-83079号、欧州特許622682号に記載の化合物が挙げられ、具体的には、2-ニトロベンジルカルバメート、2,5-ジニトロベンジルシクロヘキシルカルバメート、N-シクロヘキシル-4-メチルフェニルスルホンアミド、1,1-ジメチル-2-フェニルエチル-N-イソプロピルカーバメート等が好適に用いることができる。これらの光塩基発生剤は、レジスト形状などの改善を目的とし添加される。

#### 【0114】

本発明のネガ型レジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗布膜の膜厚は、0.05～4.0  $\mu\text{m}$ が好ましい。

#### 【0115】

本発明においては、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。更にレジスト下層に反射防止膜を塗布して用いることもできる。

#### 【0116】

レジストの下層として用いられる反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、アモルファスシリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型のいずれも用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656号記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115号記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。



## 【0117】

また、有機反射防止膜として、ブリューワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、シプレー社製のAR-2、AR-3、AR-5等の市販の有機反射防止膜を使用することもできる。

## 【0118】

精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板（例：シリコン／二酸化シリコン被膜基板、ガラス基板、ITO基板、石英／酸化クロム被覆基板等）上に、本発明のネガ型レジスト組成物を塗布し、次にX線、電子線又はイオンビーム等を照射し、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

## 【0119】

本発明のネガ型レジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンである。

## 【0120】

## 【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容はこれにより限定されるものではない。

## 【0121】

## 1. 構成素材の合成例

## (1) (A) 成分のアルカリ可溶性樹脂

## 合成例 1 (樹脂例 (29) の合成)

4-アセトキシスチレン 3.9 g (0.024 モル)、4-メトキシスチレン 0.8 g (0.006 モル) を 1-メトキシ-2-プロパノール 30 ml に溶解し、窒素気流及び攪拌下、70℃にて重合開始剤 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) (和光純薬工業 (株) 製; 商品名 V-65) 50 mg、4-アセトキシスチレン 9.1 g (0.056 モル)、4-メトキシスチレン 1.9 g (0.014 モル) の 1-メトキシ-2-プロパノール 70 ml 溶液を 2 時間かけて滴下した。2 時間後開始剤 50 mg を追加し、更に 2 時間反応を行った。その後 90℃に昇温し攪拌を 1 時間続けた。反応液を放冷後、イオン交換水 1 L に激しく攪拌しながら投入することにより、白色樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、メタノール 100 mL に溶解し、25% テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを加え、樹脂中のアセトキシ基を加水分解した後、塩酸水溶液にて中和して白色樹脂を析出させた。イオン交換水にて水洗、減圧下で乾燥後、本発明の樹脂 (29) 11.6 g を得た。GPC にて分子量を測定したところ、重量平均 ( $M_w$ : ポリスチレン換算) で 9,200、分散度 ( $M_w/M_n$ ) で 2.2 であった。

以下、同様にして本発明 (A) の樹脂を合成した。

## 【0122】

## (2) (B-1) 成分の架橋剤

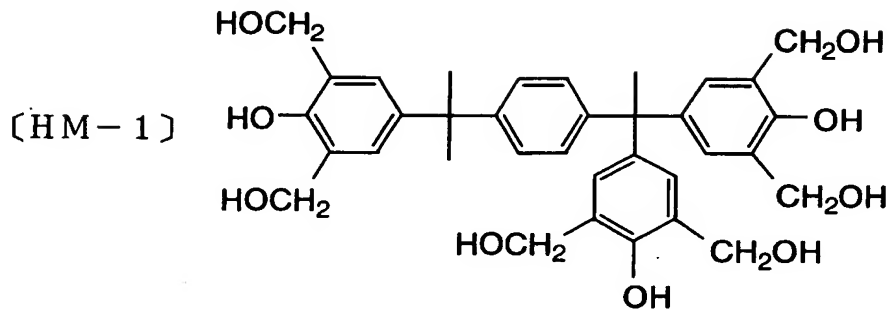
## [HM-1] の合成

1- $[\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4- $[\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス (4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン 20 g (本州化学工業 (株) 製 Tri sp-PA) を 10% 水酸化カリウム水溶液に加え、攪拌、溶解した。次にこの溶液を攪拌しながら、37% ホルマリン水溶液 60 ml を室温下で 1 時間かけて徐々に加えた。さらに室温下で 6 時間攪拌した後、希硫酸水溶液に投入した。析出物をろ過し、十分水洗した後、メタノール 30 ml より再結晶することにより、下記構造のヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体 [HM-

1] の白色粉末 20 g を得た。純度は 92 % であった (液体クロマトグラフィー法)。

【0123】

【化44】



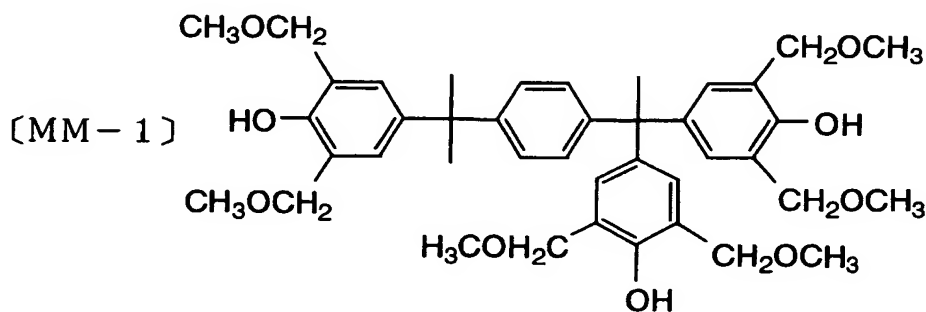
【0124】

〔MM-1〕の合成

上記合成例で得られたヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体〔HM-1〕20 g を 1 リットルのメタノールに加え、加熱攪拌し、溶解した。次に、この溶液に濃硫酸 1 ml を加え、12 時間加熱還流した。反応終了後、反応液を冷却し、炭酸カリウム 2 g を加えた。この混合物を十分濃縮した後、酢酸エチル 300 ml を加えた。この溶液を水洗した後、濃縮乾固させることにより、下記構造のメトキシメチル基を有するフェノール誘導体〔MM-1〕の白色固体 22 g を得た。純度は 90 % であった (液体クロマトグラフィー法)。

【0125】

【化45】

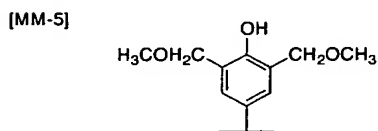
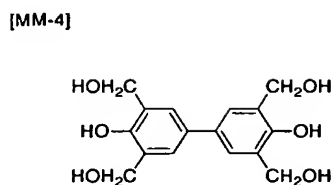
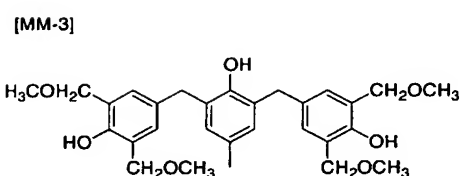
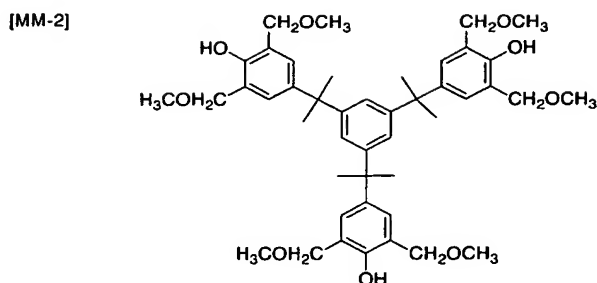


【0126】

さらに、同様にして以下に示すフェノール誘導体を合成した。

【0127】

【化46】



【0128】

## (3) (C) 成分の酸発生剤

## 合成例 1 (酸発生剤 (I-1) の合成)

AgBF<sub>4</sub> 16.4 g をアセトニトリル 150 ml と混合し、これにフェナシルブロミド 16.0 g とジ n-ブチルスルフィド 12.4 g をアセトニトリル 50 ml に溶解させたものを 30 分間かけて加えた。室温で一晩攪拌し、反応液を濃縮すると粉体が析出した。これをジイソプロピルエーテルで洗浄すると、フェナシルジ n-ブチルスルホニウムテトラフロロボレートが 27 g 得られた。

フェナシルジ n-ブチルスルホニウムテトラフロロボレート 10 g をメタノール 200 ml に溶解させ、これにノナフロブタンスルホン酸カリウム 10.1 g を加え、室温で 1 時間攪拌した。反応液にクロロホルム 500 ml を加えた後、蒸留水 300 ml で 2 回洗浄した。有機層を濃縮すると、酸発生剤 (I-1) が 9.8 g 得られた。

他の化合物も同様の方法を用いて合成した。

## 【0129】

尚、実施例において、(B-2)成分の架橋剤は、いずれも市販品(三和ケミカル社製)を用いた。

## 【0130】

## 2. 実施例

## 〔実施例1〕

## (1) ネガレジストの調製および塗設

(A)成分: 樹脂(29) 0.727 g

(B-1)成分: 架橋剤MM-1 0.10 g

(B-2)成分: 架橋剤CL-9 0.10 g

(C)成分: 酸発生剤I-1 0.07 g

(D)成分: D-1 0.003 g

をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート7.5 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル1.5 gの混合溶剤に溶解させ、これに界面活性剤としてメガファックF176(大日本インキ化学工業(株)製、以下W-1と略す)0.001 gを添加、溶解させ、得られた溶液を0.1  $\mu$ m口径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、レジスト溶液を得た。

このレジスト溶液を6インチウェハー上に東京エレクトロン製スピンコーターMark8を用いて塗布し、110℃、90秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚0.3  $\mu$ mのレジスト膜を得た。

## 【0131】

## (2) ネガ型レジストパターンの作製

このレジスト膜に、電子線描画装置((株)日立製作所製HL750、加速電圧50 KeV)を用いて、照射を行った。照射後に、110℃、90秒ホットプレート上で加熱し、2.38質量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシサイド(TMAH)水溶液を用いて60秒間浸漬した後、30秒間、水でリンスして乾燥した。得られたパターンを下記の方法で、感度、解像力、パターン形状、ラインエッジラフネスについて評価した。

## (2-1) 感度

得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡（(株)日立製作所製 S-4300）を用いて観察した。0.15  $\mu\text{m}$ （ライン：スペース＝1：1）を解像するときの露光量（電子線照射量）を感度とした。

#### (2-2) 解像力

上記の感度を示す露光量における限界解像力（ラインとスペースが分離解像）を解像力とした。

#### (2-3) パターン形状

上記の感度を示す露光量における 0.15  $\mu\text{m}$  ラインパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡（(株)日立製作所製 S-4300）を用いて観察した。矩形、ややテーパー、テーパーの 3 段階評価とした。

#### (2-4) ラインエッジラフネス

上記の感度を示す照射量における 0.15  $\mu\text{m}$  ラインパターンの長さ方向 50  $\mu\text{m}$  における任意の 30 点について線幅を測定し、そのバラツキを  $3\sigma$  で評価した。

### 【0132】

実施例 1 の結果は、感度：6.0  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、解像力：0.11  $\mu\text{m}$ 、パターン形状：矩形、ラインエッジラフネス 4.5 nm であり、良好であった。

### 【0133】

#### 〔実施例 2～12〕

表 1 に示した各成分を用い、その他は実施例 1 と同様にしてレジスト溶液の調製、ネガ型パターン形成を行った。評価結果を表 2 に示した。

### 【0134】

#### 〔比較例 1〕

表 1 に示すように、架橋剤として（B-1）成分のみを用いた以外は実施例 1 と全く同様にしてレジスト溶液の調製、ネガ型パターン形成を行った。評価結果を表 2 に示した。

### 【0135】

#### 〔比較例 2〕

表 1 に示すように、架橋剤として（B-2）成分のみを用いた以外は実施例 1

と全く同様にしてレジスト溶液の調製、ネガ型パターン形成を行った。評価結果を表2に示した。

【0136】

【表1】

表1

実施例	(A) 成分 樹脂	(B-1)成分 架橋剤	(B-2)成分 架橋剤	(C)成分 酸発生剤	(D)成分含窒素 塩基性化合物
1	(29) Mw=9200 0.727g x/y=85/15 Mw/Mn=1.2	MM-1 0.10g	CL-9 0.10g	I-1 0.07g	D-1 0.003g
2	(2) Mw=5000 0.697g Mw/Mn=1.15	MM-2 0.20g	CL-1 0.04g	I-3 0.06g	D-2 0.003g
3	(1) Mw=2500 0.656g Mw/Mn=1.10	MM-3 0.18g	CL-4 0.08g	II-1 0.08g	D-3 0.004g
4	(9) Mw=8000 0.717g Mw/Mn=1.5	MM-4 0.05g	CL-9 0.15g	III-1 0.08g	D-1 0.003g
5	(27) Mw=3500 0.696g x/y=85/15 Mw/Mn=1.2	MM-5 0.05g	CL-8 0.15g	PAG3-21 0.10g	D-3 0.004g
6	(25) Mw=5000 0.657g x/y=70/30 Mw/Mn=1.35	MM-1 0.22g	CL-5 0.05g	PAG4-6 0.07g	D-2 0.003g
7	(31) Mw=8000 0.616g x/y=90/10 Mw/Mn=1.1	MM-4 0.15g	CL-8 0.15g	PAG4-28 0.08g	D-2 0.004g
8	(32) Mw=7500 0.698g x/y=90/10 Mw/Mn=1.7	MM-5 0.07g	CL-9 0.18g	PAG4-36 0.05g	D-1 0.002g
9	(93) Mw=5000 0.690g x/y=80/20 Mw/Mn=1.65	MM-1 0.20g	CL-6 0.05g	J-1 0.10g	D-3 0.005g
10	(95) Mw=8000 0.656g x/y=85/15 Mw/Mn=1.3	MM-2 0.20g	C-3 0.05g	J-9 0.09g	D-2 0.004g
11	(33) Mw=8000 0.676g x/y=85/15 Mw/Mn=1.7	MM-3 0.14g	CL-8 0.10g	J-17 0.08g	D-2 0.004g
12	(39) Mw=15000 0.717g x/y=90/10 Mw/Mn=1.2	MM-4 0.10g	CL-8 0.10g	J-22 0.08g	D-1 0.003g
比較例					
1	(30) Mw=9200 0.727g x/y=85/15 Mw/Mn=2.0	MM-1 0.20g	—	I-1 0.07g	D-1 0.003g
2	(31) Mw=9200 0.727g x/y=85/15 Mw/Mn=2.0	—	CL-9 0.20g	I-1 0.07g	D-1 0.003g

【0137】

表1における含窒素塩基性化合物についての記号は以下を表す。

D-1: 1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノン-5-エン

D-2: 2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール

D-3: 4-ジメチルアミノピリジン

【0138】

【表 2】

表 2

	感度 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	解像力 ( $\mu\text{m}$ )	パターン形状 (3段階評価)	ラインエッジラフ ネス(nm)
実施例 1	6.0	0.11	矩形	4.5
実施例 2	5.5	0.11	矩形	4.8
実施例 3	4.8	0.11	矩形	5.5
実施例 4	5.2	0.10	矩形	5.0
実施例 5	5.5	0.11	矩形	6.0
実施例 6	5.5	0.11	ややテーパ	4.5
実施例 7	5.5	0.09	矩形	5.6
実施例 8	5.0	0.11	矩形	6.2
実施例 9	4.9	0.10	矩形	5.3
実施例 10	5.7	0.10	矩形	6.1
実施例 11	5.3	0.10	矩形	4.9
実施例 12	5.6	0.11	矩形	5.4
比較例 1	6.5	0.14	ややテーパ	10.5
比較例 2	5.5	0.15	ややテーパ	13.8

## 【0139】

<等倍X線露光によるパターンニング>

[実施例 13 及び比較例 3 及び 4]

上記実施例 1、比較例 1 及び比較例 2 の各レジスト組成物を用い、上記実施例 1 と同様の方法でレジスト膜を得た。次いで、等倍 X 線露光装置（ギャップ値：20 nm）を用いた以外は上記実施例 1 と同様にしてパターンニングを行い、上記実施例 1 と同様の方法でレジスト性能（感度、解像力、パターン形状、ラインエッジラフネス）を評価した。

評価結果を表 3 に示す。

## 【0140】

【表 3】

表 3

	感度 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	解像力 ( $\mu\text{m}$ )	パターン形状 (3段階評価)	ラインエッジラフネス (nm)
実施例 13	65	0.09	矩形	6.3
比較例 3	90	0.15	テーパ形状	13.5
比較例 4	105	0.14	テーパ形状	12.0

## 【0141】



表 2 及び表 3 に示される結果から、本発明の組成物は、比較例の組成物に比べ感度、解像力、パターン形状、ラインエッジラフネスに優れ、良好な性能を有していることがわかる。

**【 0 1 4 2 】**

**【発明の効果】**

本発明により、感度、解像力、パターン形状、ラインエッジラフネスに優れたネガ型レジスト組成物を提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 半導体素子の微細加工における性能向上技術の課題を解決することであり、特に電子線又はX線を用いた半導体素子の微細加工において高感度、高解像性、良好なパターン形状、良好なラインエッジラフネスの特性を満足するネガ型レジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) アルカリ可溶性樹脂、

(B-1) 分子内に少なくともひとつのベンゼン環を含むフェノール誘導体であり、いずれかのベンゼン環に結合した2個以上の架橋基を有し、該架橋基がヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、アシルオキシメチル基からなる群から選択される1以上の基である、酸の作用により(A)のアルカリ可溶性樹脂と架橋する架橋剤、

(B-2) 特定の基を少なくとも2個以上有する、酸の作用により(A)のアルカリ可溶性樹脂と架橋する架橋剤、

(C) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、  
を含有することを特徴とするネガ型レジスト組成物。

【選択図】 なし

特願 2002-238157

出願人履歴情報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日

1990年 8月14日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社